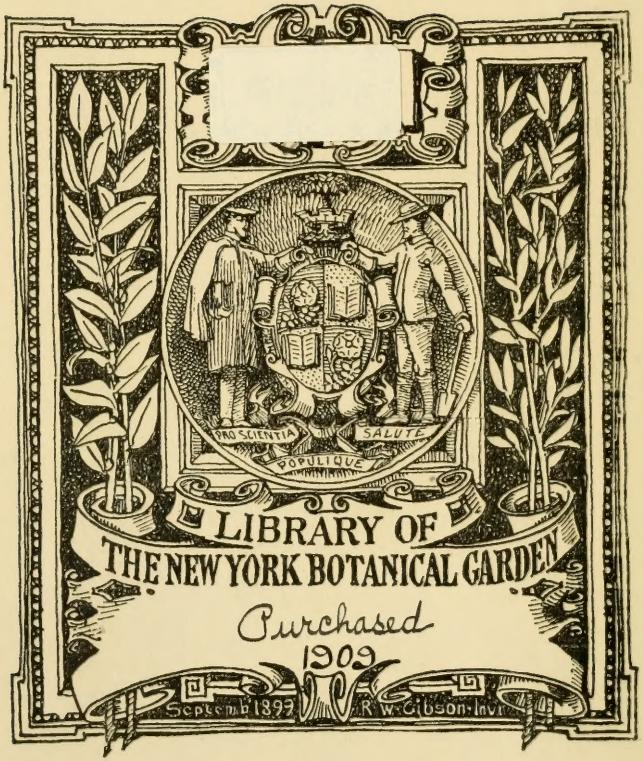

PRO SCIENTIA ATQUE SALUTE POPULIQUE
LIBRARY OF
THE NEW YORK BOTANICAL GARDEN
Purchased
1909
Septemb 1897
R.W. Gibson Invt.

ARCHIV

DER

PHARMAZIE

herausgegeben

vom

Deutschen Apotheker-Verein

unter Redaktion von

E. Schmidt und H. Beckurts.

Band 247.

LIBRARY
NEW YORK
BOTANICAL
GARDEN.

BERLIN.
Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.
1909.

ARCHIV
DER
PHARMAZIE

LIBRARY
NEW YORK
BOTANICAL
GARDEN.

ARCHIV

DER

PHARMAZIE

herausgegeben

vom

Deutschen Apotheker-Verein

unter Redaktion von

E. Schmidt und **H. Beckurts.**

Band 247. Heft 1.

BERLIN.
Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.
1909.

Ausgegeben den 16. Januar 1909.

XA
Bd. 247

INHALT.

Seite

O. Schumm, Klinische Methoden zum Nachweis von Blutfarbstoff und einigen verwandten Farbstoffen 1

L. Rosenthaler und **R. Meyer,** Zur Kenntnis glykosidhaltiger Extrakte 28

A. Rathje, Vorläufige Untersuchungen über die Zusammensetzung der Amapamilch 49

H. Emde, Zu J. Gadamer: Ueber die Isomerie von Ephedrin und Pseudoephedrin 54

E. Bourquelot und **H. Hérissey,** Ueber das Bakankosin, ein durch Emulsin spaltbares Glykosid aus den Samen von Strychnos Vacacoua Baill. 56

E. H. Madsen, Ueber die Kondensation von Aldehyden mit Phenolkarbonsäuren (II) 65

H. Emde, Notiz über den Nachweis von Methylanilin und Dimethylanilin nebeneinander 77

E. Schmidt, Ueber das Scopolin 79

Eingegangene Beiträge.

G. Condò-Vissicchio, Ueber die Aloe von Sicilien.

(Geschlossen den 11. I. 1909.)

ICHTHYOL.

Der Erfolg des von uns hergestellten speziellen Schwefelpräparats hat viele sogenannte Ersatzmittel hervorgerufen, welche **nicht identisch mit unserem Präparat sind** und welche obendrein unter sich verschieden sind, wofür wir in jedem einzelnen Falle den Beweis antreten können. Da diese angeblichen Ersatzpräparate anscheinend unter Mißbrauch unserer Markenrechte auch manchmal fälschlicherweise mit

Ichthyol

oder

Ammonium sulfo-ichthyolicum

gekennzeichnet werden, trotzdem unter dieser Kennzeichnung nur unser spezielles Erzeugnis, welches einzig und allein allen klinischen Versuchen zugrunde gelegen hat, verstanden wird, so bitten wir um gütige Mitteilung zwecks gerichtlicher Verfolgung, wenn irgendwo tatsächlich solche Unterschiebungen stattfinden.

Ichthyol-Gesellschaft
Cordes, Hermanni & Co.
HAMBURG.

LIBRARY
NEW YORK
BOTANICAL
GARDEN

Aus dem Chemischen Laboratorium
des Allgemeinen Krankenhauses Hamburg-Eppendorf.

Klinische Methoden zum Nachweis von Blutfarbstoff und einigen verwandten Farbstoffen.

Von O. Schumm.

(Eingegangen den 25. X. 1908.)

Zu den alltäglichen Aufgaben derjenigen Laboratorien, in denen medizinisch-chemische Untersuchungen ausgeführt werden, gehört die Beantwortung der Frage, ob ein Untersuchungsmaterial Blutfarbstoff enthält oder nicht. Daran schließt sich oft die weitere Forderung, den die Färbung des vorliegenden Materials bedingenden Stoff zu identifizieren.

Im folgenden sollen nun Methoden beschrieben werden, die sich bei der Bearbeitung solcher Aufgaben im hiesigen Laboratorium bewährt haben, und zwar soll zunächst der Nachweis unveränderten „sauerstoffhaltigen" Blutfarbstoffes (des Oxyhaemoglobin) und des Methaemoglobin, sodann der Nachweis des „sauerstofffreien" Blutfarbstoffes (des Haemoglobin) und der dem Blutfarbstoff nahestehenden Farbstoffe Haematin, Haematoporphyrin und Urobilin besprochen werden.

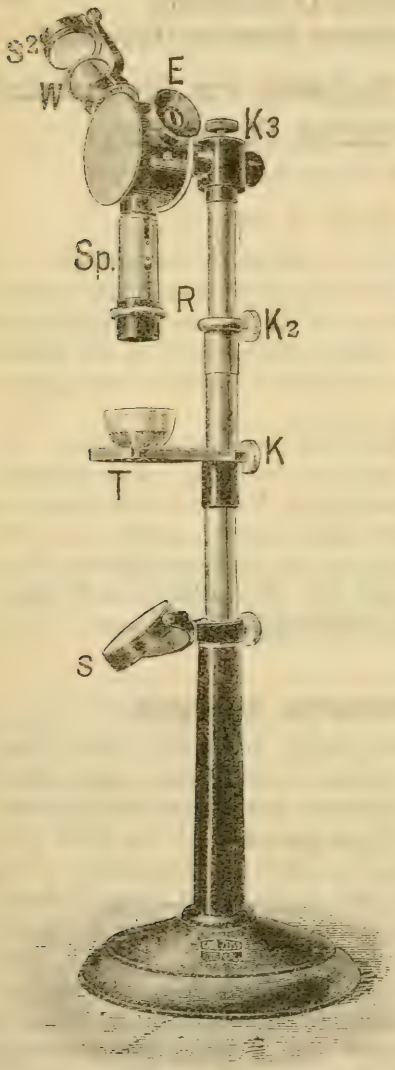
Oxyhaemoglobin, Methaemoglobin, Haemoglobin.

Die Anwesenheit von Blutfarbstoff in einem Sekret oder Exkret kann naturgemäß als erwiesen gelten, wenn man mikroskopisch rote Blutkörperchen aufgefunden hat. — Daß die so außerordentlich feine mikroskopische Probe praktisch oft im Stich läßt, erklärt sich zum Teil daraus, daß die roten Blutkörperchen wenig widerstandsfähig sind und leicht ihre Gestalt und ihren Farbstoff verlieren. Als Mittel zum Nachweis von Blutfarbstoff ist die mikroskopische Prüfung auf rote Blutkörperchen daher vielfach nicht ausreichend. — Außerdem ist die ärztlicherseits gestellte Frage, ob ein Material, z. B. Harn, Blutfarbstoff enthält, oftmals dahin zu verstehen, daß auf die Anwesenheit frei gelösten Blutfarbstoffes geprüft werden soll, denn bei Harn hat gerade das Vorhandensein freien gelösten Blutfarbstoffes, bei Abwesenheit von Blutkörperchen, eine besondere pathognostische Bedeutung.

FEB 1909

Blutspektroskop.

Man gibt dem Spiegel S eine solche Stellung, daß er Tageslicht senkrecht nach oben reflektiert, lockert die Schraube K_2 ein wenig und richtet den oberen Teil des Apparates (das eigentliche Spektroskop) so, daß das Spaltrohr Sp senkrecht nach unten steht. — Indem man in die Einsichtöffnung E hineinsieht, dreht man vorsichtig an dem unten bei Sp befindlichen Ring R, bis die beiden Schneiden des Spaltes sich fast berühren und verschiebt das äußere Rohr Sp, bis man die Fraunhoferschen Linien sieht. Klappt man den Spiegel S_2 zur Seite, so fällt Licht auf die Skala. Man verschiebt das Skalenrohr W, bis die Teilstriche und Ziffern der Skala deutlich erkennbar sind. Den Spiegel S_2 benutzt man zur Beleuchtung der Skala nur, wenn man bei künstlichem Licht arbeitet. — Nicht-Normalsichtige müssen die Einstellung des Apparates unter Benutzung der Straßen-Brille vornehmen. — Das Gefäß mit der zu untersuchenden Flüssigkeit stellt man auf den Objekttisch T, der sich nach Lösen der Schraube K beliebig verstellen läßt. Nach Lösen der Schraube K_2 kann man die Metallstange, an der das eigentliche Spektroskop befestigt ist, soweit herausziehen, daß auch sehr hohe Absorptionsgefäße, z. B. Polarisationsröhren von 20 cm Länge zwischen dem Objekttisch und Spektroskop Platz finden. — Die runde Oeffnung des Objekttisches muß bei allen Untersuchungen genau senkrecht unter dem Spaltrohr Sp liegen.



Blutspektroskop.

Für den Nachweis gelösten Blutfarbstoffes kommt in erster Linie die spektroskopische Probe in Betracht. Sie ist bei positivem Ausfall absolut eindeutig und zuverlässig, während der negative Ausfall, wie bei allen anderen Blutfarbstoffproben, nur innerhalb der Empfindlichkeitsgrenze beweisend ist. Die Empfindlichkeit der spektroskopischen Probe schwankt je nach der Art ihrer Handhabung, der Beschaffenheit der betreffenden Lösung und der Art des Spektroskops. Am geeignetsten sind die lichtstärkeren Spektroskope von geringer Dispersion, z. B. das geradsichtige Handspektroskop mit Wellenlängenskala, das vom Verfasser beschriebene Blutspektroskop und diejenigen nach Art des Bunsen-Kirchhoff'schen Apparates konstruierten Spektroskope, die nur ein Prisma aus gewöhnlichem Flintglas und eine etwa zweifache Fernrohrvergrößerung besitzen.

Die Handhabung dieser Apparate ist folgende:

a) Bei den geradsichtigen Handspektroskopen: Man richtet dasjenige Ende des Instruments, das den Spaltkopf enthält, gegen eine helle Partie des Himmels und sieht in das andere Ende hinein, öffnet den Spalt ein wenig und verschiebt das Kollimatorrohr (Prismenhülse) in dem Spaltrohr langsam, bis das Spektrum scharf begrenzt erscheint, also scharf eingestellt ist. Dann verengert man den Spalt soweit, daß die das Spektrum im rechten Winkel schneidenden feinen dunkelen Linien (Fraunhofer'schen Linien) möglichst scharf erscheinen. Durch nochmaliges vorsichtiges Verschieben des Kollimatorrohres läßt sich leicht kontrollieren, wann das Gesamtbild am schärfsten erscheint. Jetzt muß noch das Skalenrohr vorsichtig verschoben werden, bis die Wellenlängenskala scharf erscheint. Arbeitet man mit Gasglühlicht oder einer ähnlichen Lichtquelle, so erfolgt die Einstellung des Spektroskops in der gleichen Weise. Natürlich sind die Fraunhofer'schen Linien bei Gasglühlicht nicht vorhanden. Um sich zu überzeugen, ob das Spektroskop richtig justiert ist, erzeugt man in bekannter Weise eine Natriumflamme. Die gelbe Natriumlinie (Wellenlänge 589) muß dann annähernd mit dem Skalenteilstrich 590 zusammenfallen. Eine etwaige Ungenauigkeit der Skalenstellung läßt sich durch Drehen an der Korrektionsschraube beseitigen.

b) Bei Verfassers Blutspektroskop (s. S. 2)[1]) geschieht die Einstellung im Prinzip in der gleichen Weise. Am besten erfolgt sie, wenn der Apparat auf dem Stativ befestigt ist und unter Benutzung des Stativspiegels durch Tageslicht beleuchtet wird. Man sieht in den kurzen Rohransatz hinein, an dem auch die zum Schutze des einen, nicht beobachtenden Auges dienende Blendscheibe be-

festigt wird. Arbeitet man bei Tageslicht, so klappt man den am Skalenrohr angebrachten Spiegel zur Seite und verschiebt das Skalenrohr, bis die Skala scharf erscheint. Benutzt man Lampenlicht, dann muß der Spiegel am Skalenrohr so gestellt werden, daß die Skala nur mäßig stark beleuchtet wird. Zu starke Beleuchtung ruft die sehr störenden Interferenzerscheinungen hervor, bei denen die Teilstriche und Ziffern der Skala verzeichnet oder doppelt erscheinen.

c) Beim Bunsen-Kirchhoff'schen Apparate öffnet man den durchweg mit Mikrometerschraube versehenen Spalt einige Hundertstel Millimeter weit und verschiebt das Okular des Beobachtungsfernrohres solange, bis das Spektrum scharf erscheint. Der Spalt des Apparates ist dabei entweder mit Tageslicht oder mit Gasglühlicht bezw. einer ähnlichen Lichtquelle zu beleuchten. Um den Spalt mit Tageslicht gut beleuchten zu können, bringt man zweckmäßig in der Nähe des Spaltes einen kleinen Spiegel an. Die richtige Einstellung des Fernrohrokulars kann man auch bewirken, indem man das Fernrohr von dem Apparat abnimmt, gegen einen weit („unendlich") entfernten Gegenstand (z. B. weit entferntes Haus, Kirchturmspitze u. dergl.) richtet und auf den betreffenden Gegenstand durch Verschieben des Okulars scharf einstellt.

Die eigentliche Beobachtung einer zu untersuchenden Lösung erfolgt nun derart, daß man sie in ein geeignetes Gefäß füllt und dieses zwischen Spalt und Lichtquelle einschaltet. Man bringt das Gefäß also je nach der Art des Spektroskops entweder horizontal vor den Spalt oder stellt es auf das Tischchen des Spektroskopstativs. In letzterem Falle ist ein sehr sicheres Beobachten möglich.

Beobachtet man nun in der angegebenen Weise eine wässerige etwa 1%ige Lösung frischen artiellen menschlichen Blutes in einer Schichtdicke von 1 cm, so sieht man im Gelb und Grün zwei das Spektrum im rechten Winkel schneidende Schatten (Absorptionsstreifen, Banden), von denen der im Gelb gelegene schmäler ist. Mit Hilfe der Wellenlängenskala läßt sich ihr Ort im Spektrum feststellen. Der erste Streifen reicht von etwa 587—568*), grenzt links also fast an die Fraunhofer'sche Linie *D*. Der zweite Streifen reicht von etwa 552—527, grenzt demnach rechts an

*) Dieses sowie die übrigen medizinisch wichtigen Absorptionsspektra sind in den vom Verfasser ausgeführten Spektraltabellen, die demnächst im Verlag von Gustav Fischer, Jena, erscheinen werden, naturgetreu dargestellt.

die Fraunhofer'sche Linie *E*.' Beobachtet man obige Lösung in stufenweise größerer Schichtdicke, so werden beide Absorptionsstreifen breiter und fließen bei genügender Konzentration ganz zusammen, so daß dann nur ein sehr breiter Schatten vorhanden ist, der die größere Strecke des ganzen Spektrums auslöscht. Unverdünntes Blut zeigt die zweistreifige Absorptionserscheinung nur dann, wenn man es in sehr dünner Schicht beobachtet. Verdünnt man die 1%ige Blutlösung allmählich und beobachtet sie jeweils in 1 cm Schichtdicke, so werden die beiden Absorptionsstreifen zunächst schwächer, bis sie in einer Verdünnung von etwa 1 : 1800 bis 2000 nicht mehr wahrnehmbar sind. Sie werden aber wieder sichtbar, wenn man die gleiche Blutlösung in dickerer Schicht untersucht. Um daher auf spektroskopischem Wege möglichst kleine Mengen von Blutfarbstoff in einer Lösung erkennen zu können, muß man diese in möglichst großer Schichtdicke beobachten. Man benutzt dazu zweckmäßig zylindrische, mit abschraubbarer Bogenplatte aus Glas versehene Absorptionsgefäße (erhältlich bei Carl Zeiß, Jena), die man auf den Objekttisch des Blutspektroskops stellt, und für noch größere Schichtdicken Polarisationsröhren von 10 und 20 cm Länge. Nach meinen Versuchen[2]) erhält man noch eine positive spektroskopische Oxyhaemoglobinprobe, wenn man menschliches Blut in einer Verdünnung von 1 : 20 000 bis 25 000 in 20 cm Schichtdicke beobachtet. Das gilt sowohl, wenn man das Blut mit Wasser, als auch wenn man es mit normalem Harn verdünnt. Die angegebene Empfindlichkeit erzielte ich bei Benutzung meines Blutspektroskops. In solcher Schichtdicke lassen sich Lösungen allerdings nur dann spektroskopisch untersuchen, wenn sie ganz oder fast klar sind, denn trübe Lösungen absorbieren zu viel Licht.

Völlig charakteristisch ist streng genommen nur das zweistreifige, oben genauer gekennzeichnete Absorptionsspektrum. Oft genügt aber, falls der zweite Streifen in Grün infolge der gleichzeitigen Anwesenheit eines anderen Farbstoffs nicht gut wahrnehmbar ist, der erste Streifen in Gelb zur Identifizierung des Oxyhaemoglobins. Farbstoffe, deren Lösung eine mit dem zweistreifigen Oxyhaemoglobinspektrum identische Absorptionserscheinung haben, sind meines Wissens bislang nicht bekannt geworden. Das Spektrum einer sehr stark verdünnten ammoniakalischen Karminlösung ist dem der Oxyhaemoglobinlösung zwar ähnlich, aber doch sehr wohl von ihm zu unterscheiden. Im Zweifelsfalle muß man sich zum Vergleich eine solche Karminlösung herstellen.

Bluthaltige Materialien, wie z. B. Harn, enthalten den Blutfarbstoff oft zu einem mehr oder minder großen Teil in veränderter Form, als sogen. Methaemoglobin. Dessen Lösungen sind durch einen Absorptionsstreifen in Rot ausgezeichnet. Gewöhnlich handelt es sich um Gemische aus Oxyhaemoglobin mit mehr oder weniger Methaemoglobin, die außer den beiden Streifen im Gelb und Grün, den Streifen im Rot zeigen. Dieser Streifen ist aber nicht sehr intensiv, so daß er bei schwachem Methaemoglobingehalt leicht übersehen werden kann. Bei einer Methaemoglobinlösung, deren Konzentration einer 1% igen Blutlösung entspricht, findet man bei 1 cm Schichtdicke den Streifen im Rot zwischen etwa 642 und 624.

Setzt man einer Mischung aus Methaemoglobin- und Oxyhaemoglobinlösung etwas Schwefelammonium hinzu und schüttelt kräftig mit Luft, so findet eine mehr oder weniger vollständige Umwandlung des Methaemoglobins in Oxyhaemoglobin statt, die sich spektroskopisch dadurch kundgibt, daß der Streifen im Rot verschwindet oder wenigstens schwächer wird, während die beiden übrigen Streifen kräftiger werden. Um auch bei schwachem Methaemoglobingehalt einer Oxyhaemoglobinlösung den für Methaemoglobin beweisenden Streifen im Rot erkennen zu können, empfiehlt es sich solche Materialien in so dicker Schicht zu prüfen, daß man gerade noch das Rot und Orange des Spektrums sicher beobachten kann. Dabei ist es belanglos, wenn Gelb und Grün sehr stark verdunkelt werden. Hat man in bluthaltigem Material, das erst nach mehrtägigem Stehen zur Untersuchung gekommen ist, Methaemoglobin gefunden, so muß man mit der Möglichkeit rechnen, daß es erst nachträglich aus Oxyhaemoglobin entstanden ist; denn eine derartige Umwandlung erfolgt beim Stehen von Oxyhaemoglobinlösungen sehr leicht.

Klinisch bezeichnet man die Ausscheidung eines Harns, der Blutkörperchen gar nicht oder nur in relativ unbedeutender Menge, Oxyhaemoglobin oder Methaemoglobin aber in relativ bedeutender Menge enthält, als (Oxy-)Haemoglobinurie bezw. Methaemoglobinurie.

Gelegentlich kommen auch Materialien zur Untersuchung, in denen das ursprünglich vorhandene Oxyhaemoglobin infolge reduzierender Einflüsse ganz oder großenteils in den sauerstofffreien Blutfarbstoff, das sogen. Haemoglobin übergegangen ist. Da das Haemoglobin selbst in mäßig dünnen Lösungen eine nur wenig augenfällige Absorptionserscheinung zeigt, so kann ein geringer Haemoglobingehalt bei der (spektroskopischen) Prüfung

leicht übersehen werden und unbemerkt bleiben, wenn man ein solches Material nicht noch anderweitig prüft.

Lösungen von Haemoglobin, deren Konzentration einer etwa 1%igen Blutlösung entspricht, zeigen bei 1 cm Schichtdicke einen unscharf begrenzten breiten Schatten, der von etwa 596—535 reicht.

Schüttelt man eine solche Haemoglobinlösung mit Luft, so geht das Haemoglobin unter Sauerstoffaufnahme wieder in Oxyhaemoglobin über und zeigt dann dessen oben beschriebene Absorptionserscheinung. Die Anwesenheit sehr kleiner Mengen von Haemoglobin neben viel Oxyhaemoglobin ist spektroskopisch auf einfache Weise nicht festzustellen. — Praktisch wichtig ist auch nur der Nachweis kleiner Mengen von Haemoglobin bei Abwesenheit von Oxyhaemoglobin. Um ihn zu führen, schüttelt man die betr. Flüssigkeit stark mit Luft und spektroskopiert sie in möglichst dicker Schicht. Zeigt sich jetzt nicht das charakteristische Oxyhaemoglobinspektrum, so kann man zur Kontrolle versuchen, mit Hilfe chemischer Methoden auf etwa vorhandene Spuren von Blutfarbstoff zu prüfen. (Siehe unter „Methoden zum indirekten Nachweis von Blutfarbstoff".)

In wesentlich gleicher Weise verfährt man, wenn es sich darum handelt, die besprochenen Stoffe in anderen Materialien, z. B. Mageninhalt, Erbrochenem, Exsudaten, Cystenflüssigkeiten und Galle nachzuweisen. Bei Faeces muß man je nach deren Konsistenz verschieden verfahren. Außen anhaftende, verdächtig gefärbte Massen, rötlich gefärbte Schleimflocken u. dergl. untersucht man direkt spektroskopisch, am bequemsten mit dem Blutspektroskop, indem man sie in ein Uhrglas, halbkugeliges Glasschälchen oder einen niedrigen Absorptionszylinder bringt und, falls nötig, nach Verreiben mit (möglichst wenig) Wasser auf das Objekttischchen des Blutspektroskops stellt. Außerdem ist eine kleine Durchschnittsprobe der eigentlichen Faekalmasse mit etwas Wasser zu verreiben und (der Trübung halber) mit einem möglichst lichtstarken Spektroskop (am besten also mit dem Blutspektroskop) zu beobachten. Zweckmäßig verwendet man zu der letztgenannten Probe ein Absorptionsgefäß mit veränderlicher Schichtdicke (erhältlich bei Carl Zeiß, Jena), um schnell die für die Beobachtung günstigste Schichtdicke herstellen zu können. Ist die Flüssigkeit gar zu stark getrübt, dann klärt man sie durch Filtrieren oder schneller durch Zentrifugieren. Bei der Bewertung eines negativen Ausfalls ist zu berücksichtigen, daß die Empfindlichkeit der spektroskopischen Probe bei Faeces wesentlich geringer ist als bei den meisten anderen Materialien. — Ihr negativer Ausfall schließt

also keineswegs die Anwesenheit solcher Mengen von Blutfarbstoff aus, die eine Bedeutung haben. Vielmehr kommt es sehr oft vor, daß sich die Anwesenheit von Blutfarbstoff nur aus dem positiven Ausfall indirekter Nachweismethoden erschließen läßt (siehe unten). Da jedoch der Nachweis einer Beimengung von erheblichen Mengen unzersetzten Blutfarbstoffes unter Umständen eine große praktische Bedeutung hat, so empfiehlt es sich, in jedem Falle zunächst die spektroskopische Probe auf Blutfarbstoff vorzunehmen, es sei denn, daß schon mikroskopisch die reichliche Anwesenheit roter Blutkörperchen festgestellt worden ist.

Im Magen fällt das Blut unter dem Einflusse des sauren Magensaftes bald der Zersetzung anheim. Deshalb muß man, wenn bei der Untersuchung von Mageninhalt die spektroskopische Oxyhaemoglobinprobe negativ ausfällt, noch die indirekten chemischen Blutproben zu Rate ziehen.

Da eine Erörterung aller gebräuchlichen Verfahren zur Identifizierung von Blutflecken in gerichtlichen Fällen nicht im Rahmen dieser Abhandlung liegt, sei hier nur kurz erwähnt, daß es unter Benutzung des lichtstarken Blutspektroskops oft möglich ist, Blutflecke, die sich auf nicht zu dickem Leinen oder ähnlichem Stoffe befinden, direkt an ihrem Orte zu identifizieren, indem man sie auf einen Objektträger legt, mit einem Tröpfchen Wasser befeuchtet und spektroskopiert. Bei frischen Flecken sieht man dann das zweistreifige Oxyhaemoglobinspektrum. War der Fleck schon braun, der Blutfarbstoff demnach schon in Methaemoglobin übergegangen, so befeuchtet man ihn zunächst mit einem Tröpfchen Wasser und danach mit einem Tropfen gesättigten Schwefelammoniums. Unter seinem Einflusse und dem des Sauerstoffes der Luft geht das Methaemoglobin wieder in Oxyhaemoglobin über. Spektroskopiert man jetzt schnell, so sieht man das zweistreifige Spektrum des Oxyhaemoglobins. In Fällen, wie sie die klinische Praxis ergibt, kommt man auf diese Weise oft schnell zum Ziele. Gelingt der Blutnachweis so nicht, dann empfiehlt es sich, den Fleck mit sehr wenig Wasser auszulaugen und die Lösung in einem engen niedrigen Absorptionszylinder*) zu spektroskopieren. Oft zeigt die erzielte Lösung auch den Streifen des Methaemoglobin im Rot.

---

*) Geeignete, für diesen Zweck konstruierte enge Absorptionszylinder mit aufschraubbarer Bodenplatte werden nach meinen Angaben von Carl Zeiß, Jena, hergestellt.

Methoden zum indirekten Nachweis von Blutfarbstoff. („Haematinproben".)

Die praktische Bedeutung der chemischen und spektroskopisch-chemischen Methoden zum indirekten Nachweis von Blut beruht darauf, daß sie fast in allen vorkommenden Fällen anwendbar sind. Streng genommen zeigen sie nur ein dem Blutfarbstoff noch sehr nahestehendes Spaltungsprodukt an. Trotzdem pflegt man sie der Einfachheit halber kurz als „Blutproben" zu bezeichnen. Man beachte aber, daß die Gegenwart des nächsten Blutfarbstoffspaltungsproduktes, des eisenhaltigen H a e m a t i n s allein genügt, um bei der Mehrzahl dieser noch zu besprechenden „Blutproben" einen positiven Ausfall zu bewirken, so daß man sie ebensowohl als H a e m a t i n p r o b e n bezeichnen dürfte. Außerdem sind sie keineswegs für menschliches Blut spezifisch, sondern man erhält sie ebenso mit tierischem Blut. Das ist namentlich zu berücksichtigen, wenn das zu untersuchende Material Nahrungsbestandteile, wie z. B. Fleischreste u. dergl. enthält, also bei der Untersuchung von Faeces und Mageninhalt. Unter den vielen derartigen Blutproben haben sich mir besonders folgende bewährt: die Guajakblutprobe, die Benzidinblutprobe und die spektroskopisch-chemischen Proben.

Die Guajakblutprobe[3]).

Sie beruht auf der Bildung eines blauen Farbstoffes, Guajakblau genannt, aus der Guajakonsäure. Letztere bildet den Hauptbestandteil des Guajakharzes. Die Bildung von Guajakblau aus Guajakonsäure kann durch eine Reihe verschiedenartiger Stoffe bewirkt werden, z. B. durch Eisenchlorid, Chromsäure, salpetrige Säure, oxydierende Fermente; ferner bei gleichzeitiger Anwesenheit von verharztem Terpentinöl oder Wasserstoffsuperoxyd durch Blutfarbstoff oder die frische beim Behandeln von Blutfarbstoff mit Essigsäure entstehende Lösung seiner Spaltungsprodukte.

Bei der Guajakblutprobe ist die Intensität der entstehenden Färbung nicht nur von der Menge des vorhandenen Blutfarbstoffes, sondern auch von der Menge der Guajakonsäure und des Terpentinöles (bezw. Wasserstoffsuperoxyd) abhängig.

Für die praktische Anwendung der Reaktion als Blutprobe eignet sich sowohl das Terpentinöl, wie auch das Wasserstoffsuperoxyd. Die erforderliche Guajakonsäurelösung kann entweder durch Auflösen von 1 Teil Guajakonsäure in 100 Teilen 90%igen Alkohols oder durch Extraktion von 1 Teil Guajakharz mit etwa 50 Teilen 90%igen Alkohols hergestellt werden. Die Harztinktur soll stets

frisch hergestellt werden, indem man eine entsprechende Menge Guajakharzpulver im Reagenzglas mit Alkohol anschüttelt und nach etwa einer Minute die zur Reaktion erforderliche Anzahl Tropfen möglichst klar abgießt oder abfiltriert.

Für wässerige Flüssigkeiten empfiehlt sich folgende Ausführungsform[4]): In ein sorgfältig gereinigtes Reagenzglas gibt man etwa 6—8 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit, dazu 3—10 Tropfen ca. 2% ige Guajakharztinktur, schüttelt um, setzt etwa 20 Tropfen verharzten Terpentinöls hinzu, schüttelt nochmals kräftig und läßt 2—3 Minuten stehen (= *A*). In einem zweiten Reagensglas setzt man einen Blindversuch an, indem man eine gleiche Menge Wasser in genau derselben Weise behandelt (= *B*). Haben beide Proben 2—3 Minuten gestanden und ist Probe *A* blau oder bläulich geworden, während in *B* die Farbe nicht verändert ist oder höchstens etwas grünlich geworden ist, so ist Probe *A* als positiv zu bezeichnen. Die Empfindlichkeit der Reaktion läßt sich erheblich steigern, wenn man nach 2—3 Minuten langem Stehen zu *A* und *B* je einige Kubikzentimeter Alkohol zufügt, einmal umschüttelt und kurze Zeit stehen läßt. Scheidet sich bei *A* die obere Flüssigkeitsschicht blaugefärbt ab, während sie bei *B* ganz oder nahezu ungefärbt bleibt, so ist *A* als positive Reaktion aufzufassen. — Bisweilen trifft man ein verharztes Terpentinöl an, das sich zu dieser Reaktion nicht eignet, weil es schon im Blindversuch Blaufärbung verursacht.

Beim Schütteln des Reaktionsgemisches darf das Reagenzglas nicht mit dem Finger verschlossen werden, da das Sekret der Haut unter Umständen auch die Reaktion geben kann. Reagenzgläser, deren Wandung etwas Kupferoxydul (von positiven Zuckerproben nach Fehling herrührend) anhaftet, sind eine nicht seltene Quelle von Irrtümern.

Eine nach der angegebenen Vorschrift erzielte positive Reaktion kann nur dann als positive Blutprobe aufgefaßt werden, wenn die Anwesenheit anderer, ähnlich wirkender Stoffe mit Bestimmtheit ausgeschlossen werden kann. Bei den medizinischen Materialien stört besonders die häufige Anwesenheit oxydierender Fermente, eine Fehlerquelle, die sich leicht dadurch ausschalten läßt, daß man die betreffende Flüssigkeit kocht, abkühlt und so zu der Probe verwendet. In dieser Form wird sie sehr viel für Harn und auch noch für Mageninhalt angewendet. Da man aber die zufällige Anwesenheit anderer Stoffe, die auch die Reaktion geben, bei den letztgenannten Materialien nicht mit vollerSicherheit ausschließen kann, so kann die vorstehende Form der Guajakblutprobe nicht als vollkommen zuverlässig bezeichnet werden. Eine exakte Ausführungsform der

Guajakblutprobe ist die später zu beschreibende sogen. Weber'sche Probe. — Welche Form der Guajakblutprobe man auch anwenden mag, stets ist darauf zu achten, daß die Flüssigkeit, der man die Guajaktinktur und das Terpentinöl zusetzt, weder eine alkalische, noch eine durch Mineralsäuren bedingte saure Reaktion hat, da anderenfalls der normale Verlauf der Farbreaktion gestört wird. Man muß deshalb alkalische Flüssigkeiten zuvor mit Essigsäure ansäuern, salzsäurehaltigen Magensaft mit Sodalösung schwach alkalisieren und danach mit Essigsäure ansäuern. — Ein mäßiger Gehalt an Essigsäure stört die Reaktion nicht.

Von wesentlichem Einfluß auf die Empfindlichkeit der Probe ist die Beschaffenheit des Terpentinöls. Verwendet man ein geeignetes Terpentinöl, so erzielt man in wässerigen, von anderen Farbstoffen freien Blutlösungen eine Empfindlichkeit von etwa 1 : 40 000 bis 100 000. Bei Harn läßt sich noch ein Blutgehalt von 1 : 20 000 bis 40 000 erkennen. Läßt sich aus der Farbe des Harns entnehmen, daß nur sehr geringe Mengen von Blutfarbstoff vorhanden sein können, dann empfiehlt sich, um die höchste Empfindlichkeit zu erreichen, ein Zusatz von nur wenigen Tropfen der Guajaktinktur. Die geeignete Beschaffenheit der Reagentien erkennt man natürlich am sichersten daran, daß man sie auf ihr Verhalten gegenüber dünnen Blutlösungen einerseits und gegenüber reinem Wasser andererseits prüft. Oft ist es aber erwünscht, einen anderen Anhaltspunkt, speziell für die Brauchbarkeit des Terpentinöles zu haben. Ein solcher ergibt sich aus seinem Verhalten gegenüber wässeriger Jodkaliumlösung, bis zu einem gewissen Grade auch aus dem spezifischen Gewicht, insofern als ein sehr dünnes Oel nicht geeignet ist. Im einzelnen verfahre ich bei der Herstellung und Prüfung des Terpentinöls folgendermaßen:

Als Ausgangsmaterial benutze ich das rektifizierte Terpentinöl. In früheren Jahren habe ich ein vorzüglich geeignetes Präparat erzielt, wenn ich das mir unter der Bezeichnung Ol. Therebinthinae gallicum gelieferte, fast farblose Terpentinöl benutzte. Das in den letzten Jahren am hiesigen Platze erhältliche Ol. Terebinth. „gallic." war wesentlich stärker gefärbt und lieferte etwas weniger wirksame Präparate. — Man füllt also das rektifizierte Terpentinöl in einer Schichtdicke von nur 5—10 cm in große flache Porzellan- oder Glasschalen und läßt sie offen in einem Zimmer stehen, wo sie nur dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt sind. Sehr geeignet ist ein über „Zimmertemperatur" warmer Aufbewahrungsort, z. B. ein in

einem geheizten Raume nahe der Decke angebrachtes Bord. Man läßt nun das Oel solange stehen, bis sein spezifisches Gewicht, das anfangs etwa 0,87 betragen mochte, auf etwa 0,95 gestiegen ist. Der größere Teil der ursprünglichen Flüssigkeit ist dann verdampft.

Man prüft das Oel nun zunächst auf sein Verhalten gegen Guajaktinktur und Wasser. Sollte schon dabei Bläuung eintreten, so stellt man das Oel solange an einen vor Licht geschützten Ort, bis es die genannte Eigenschaft verloren hat.

Einen gewissen Anhalt für die „Oxydationskraft" des Terpentinöls bietet nach meinen Beobachtungen die Menge Jod, die beim Schütteln einer bestimmten Menge Terpentinöl mit Jodkaliumlösung innerhalb eines gewissen Zeitraumes freigemacht wird. Um sie zu bestimmen, verfährt man folgendermaßen:

In einem Scheidetrichter löst man 2 g Jodkalium in 2 g Wasser auf, gibt 2 ccm (oder auch 2 g) Terpentinöl dazu, schüttelt drei Minuten lang, setzt dann 50 ccm Aether hinzu und schüttelt damit durch. Der weitaus größte Teil des freigewordenen Jods geht dabei in den Aether über. Man läßt jetzt vorsichtig die untere wässerige Flüssigkeit ablaufen, wäscht die Aetherlösung durch zweimaliges Ausschütteln mit je 4 ccm Wasser und überführt sie in eine Glasstöpselflasche von etwa 100 ccm Inhalt, setzt 10 ccm Wasser hinzu und titriert unter heftigem Umschütteln mit $^1/_{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung bis zur Entfärbung. Unter den von mir geprüften Sorten verharzten Terpentinöls erforderten die brauchbaren Proben etwa 2 ccm $^1/_{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung.

An Stelle des Terpentinöls läßt sich für die Guajakblutprobe auch Wasserstoffsuperoxyd (von 3 Gew.-pCt.) verwenden. Carlson[5]) hat empfohlen, diese Reaktion als Schichtprobe auszuführen, indem das Gemisch aus Guajaktinktur und Wasserstoffsuperoxyd mit der auf Blut zu prüfenden Flüssigkeit vorsichtig unterschichtet wird. — Die Empfindlichkeit ist aber geringer als bei der Guajakterpentinölprobe. — Da das Wasserstoffsuperoxyd wenig haltbar ist, überzeuge man sich durch einen Kontrollversuch mit wässeriger Blutlösung von seiner Wirksamkeit.

Eine der Guajakblutprobe analoge Reaktion ist die Aloinblutprobe[6]), bei der eine Lösung von Barbodos-Aloin in Alkohol zur Anwendung kommt. — Setzt man einer sehr dünnen wässerigen Blutlösung eine kleine Menge alkoholischer Aloinlösung und verharzten Terpentinöls zu und schüttelt kräftig um, so tritt allmählich eine schöne Rotfärbung ein. Da Gemische aus Aloinlösung, Wasser und Terpentinöl auch

bei Abwesenheit von Blutfarbstoff allmählich rot werden können, so ist ein Blindversuch unerläßlich.

Die Fehlerquellen der Aloinproben sind im wesentlichen dieselben, wie die der Guajakblutprobe. — Beide Proben lassen sich auf wässerige Faecesaufschwemmungen nicht anwenden. Aus dem Bestreben, eine für den Nachweis von Blut in den Faeces brauchbare Form der Guajakprobe zu schaffen, ergab sich die Vorschrift zu der sogen. W e b e r'schen Probe.

Die Weber'sche Probe. (Für Harn.)

Ihr liegt die Absicht zugrunde, aus dem auf Blut zu prüfenden Material ein Extrakt herzustellen, das zwar den Blutfarbstoff in einer die Guajakreaktion gebenden Form, störende Bestandteile dagegen möglichst garnicht enthält. Da die W e b e r'che Probe sich auch auf Harn sehr gut anwenden läßt, so soll zunächst die für Harn geeignete Vorschrift angegeben werden:

Etwa 30 ccm Harn, eventuell mehr, werden im Scheidetrichter mit 10 ccm Essigsäure und 20—40 ccm Aether geschüttelt und die Aetherlösung abgetrennt. Wenn keine Scheidung der Flüssigkeiten erfolgt, setzt man etwas 90%igen Alkohol zu und schwenkt einmal um, wodurch die Trennung der Emulsion erfolgt. Einen Teil der Aetherlösung versetzt man mit etwa 5—10 Tropfen Guajaktinktur und 20 Tropfen verharzten Terpentinöls. Bei Anwesenheit von Blutfarbstoff tritt innerhalb einiger Minuten Blau- oder Violettfärbung, bei sehr kleinen Mengen Grünfärbung ein. Absolute Zuverlässigkeit erreicht diese Probe allerdings erst dadurch, daß man das Aetherextrakt vor dem Zusatz der Reagentien ein- bis zweimal durch Ausschütteln mit je einigen Kubikzentimetern Wasser wäscht. Die Farbreaktion entwickelt sich bei dem gewaschenen Aetherextrakt etwas langsamer. Das Ausschütteln mit Wasser bewirkt aber, daß etwa in das Aetherextrakt übergegangene Spuren anorganischer Stoffe, die auch die Reaktion geben konnten, entfernt werden.

In letzterer Form ist die W e b e r'sche Probe allgemein anwendbar, z. B. bei serösen Flüssigkeiten, Cystenflüssigkeiten, ferner diarrhoischen Faeces. Will man sie bei Mageninhalt anwenden, so ist die darin enthaltene freie Salzsäure aus dem früher angegebenen Grunde durch Zusatz von Soda bis zur schwach alkalischen Reaktion zu entfernen.

Für Harn liegt die Empfindlichkeitsgrenze dieser Probe unter günstigen Umständen bei etwa 1 : 10 000 bis 1 : 15 000. Sind andere

Farbstoffe vorhanden, die bei saurer Reaktion ebenfalls in größerer Menge in den Aether übergehen, so sinkt die Empfindlichkeit.

Die ursprüngliche Vorschrift zu der Probe Weber's für Faeces[7]) lautete folgendermaßen:

Man zerreibt eine möglichst reichliche Portion der Faeces mit Wasser, dem man etwa $^1/_3$ Volumen Eisessig zugesetzt hat, und schüttelt mit Aether aus. Von diesem sauren Aetherextrakt werden nach der Klärung einige Kubikzentimeter abgegossen und mit etwa 10 Tropfen Guajaktinktur und mit 20—30 Tropfen Terpentin versetzt. Bei Anwesenheit von Blut wird das Gemisch blauviolett, fehlt Blut, so wird es rotbraun, oft mit einem Stich ins Grüne. Prägnanter wird die Reaktion, wenn man nach dem Zusatz von Wasser den blauen Farbstoff mit Chloroform ausschüttelt.

Ueber die Empfindlichkeit der Probe gibt Weber an, daß der Genuß von kaum 3 ccm roten Blutes genüge, um im Extrakt des Tagesstuhls positiven Ausfall zu bedingen. Bei der Beurteilung dieser Angabe ist zu berücksichtigen, daß Weber's Untersuchungen, soweit aus seinen übrigen Ausführungen ersichtlich ist, bei gemischter Kost angestellt sind. An der Reaktion ist also das im Stuhle enthaltene, den Nahrungsmitteln entstammende Haematin mit beteiligt. Für fleischfreie Kost gilt die angegebene Empfindlichkeit deshalb ohne weiteres nicht.

Bei Anwendung der Weber'schen Probe auf Faeces haben sich nun im Laufe der Zeit verschiedene Mängel ergeben, die den Wert der Probe begrenzen. Was zunächst die Empfindlichkeit anbetrifft, so ist diese bedeutenden Schwankungen unterworfen und erreicht oft nicht den erforderlichen Grad. Sie ist unter anderem wesentlich abhängig von dem jeweiligen Gehalt der Faeces an Farbstoffen wie Hydrobilirubin u. a. Diese beeinflussen die Blaufärbung der Guajakreaktion oft derart, daß bei geringem Blutgehalt keine eindeutige Farbreaktion eintritt, sondern nur Mischfarben, deren richtige Deutung auch dem Geübten vielfach unmöglich ist. Ein weiterer Mangel liegt darin, daß das erzielte Extrakt nicht notwendig von anderen Stoffen frei zu sein braucht, die ebenso wie Blut einen positiven Ausfall der Guajakreaktion bewirken können.

Die ursprüngliche, von Weber vertretene Auffassung, daß die Weber'sche Probe bei Faeces nur dann positiv ausfällt, wenn eine Blutung vorgekommen ist, konnte nicht aufrecht erhalten werden, sondern ist dahin zu berichtigen, daß schon der in der gemischten Nahrung enthaltene Blutfarbstoff

genügen kann, um einen positiven Ausfall der Weber'schen Probe zu verursachen. Aus einem positiven Ausfall der Weber'schen Stuhlprobe darf man also nur dann mit Sicherheit auf eine Blutung schließen, wenn seit einer Reihe von Tagen mit der Nahrung kein Blutfarbstoff oder Haematin eingeführt worden ist.

Wiederholt sind Versuche unternommen worden, die Empfindlichkeit und Zuverlässigkeit der Weber'schen Probe für Faeces zu erhöhen. Dabei hat sich ergeben, daß eine Vervollkommnung der Probe nur auf Kosten ihrer Einfachheit geschehen konnte. Auf Grund seiner Versuche kam Verfasser zur Aufstellung folgender Vorschrift, die einen für die Praxis durchweg genügenden Grad von Empfindlichkeit haben dürfte, ohne doch allzu kompliziert zu sein.

Verbesserte Weber'sche Probe[8]).

Etwa 4 g Stuhl (wallnußgroße Durchschnittsprobe) werden mit 30 ccm Alkoholäther (ana) fein verrieben, durch ein glattes Filter filtriert, der Filterrückstand einmal mit Alkoholäther, danach ein oder mehrere Male mit Aether unter Aufrühren des Filterrückstandes nachgewaschen. Das zuletzt Abfließende sei nahezu ungefärbt. Die Waschflüssigkeit wird nicht gebraucht. Der Rückstand wird im Filter mit etwa 4 ccm Eisessig vorsichtig gemischt; nachdem ein Teil durchfiltriert ist, werden nochmals 4 ccm Eisessig aufgegossen. Ist der größere Teil filtriert, dann gießt man das Filtrat nochmals auf das Filter zurück und lockert gleichzeitig den Filterinhalt mit einem Glasstabe auf.

Von dem jetzt erzielten Filtrat kann man einen Teil zur Vorprobe verwenden, indem man ihn mit der doppelten Menge Alkohol verdünnt und mit Guajaktinktur und Terpentinöl prüft. Der Ausfall ist aber nicht ganz zuverlässig.

Die Hauptmenge des Filtrats (Eisessigextrakt) verdünnt man in einem Scheidetrichter von etwa 100 ccm Inhalt mit der zwei- bis dreifachen Menge Aether, setzt der Mischung ihr halbes Volumen destillierten Wassers zu und schüttelt gut durch. Tritt bald nach Beendigung des Schüttelns keine Scheidung (Schichtenbildung) ein, so gibt man etwas Alkohol (auch wohl noch etwas Wasser oder Aether) hinzu. Ist die Scheidung erfolgt, so läßt man die wässerige Schicht abfließen, die ätherische Schicht schüttelt man nochmals mit einer kleinen Menge Wasser aus. Die abgehobene ätherische Lösung benutzt man nun zu der endgültigen Probe. Da man für die Guajakreaktion mit wenigen Kubikzentimetern auskommen kann,

hebt man einen Teil für eventuell auszuführende weitere Reaktionen auf. Mehrere Kubikzentimeter der Aetherlösung versetzt man mit etwa 5—10 Tropfen Guajaktinktur oder 1%iger Guajakonsäurelösung und etwa 20 Tropfen verharzten Terpentinöls. Bei Anwesenheit von Blutfarbstoff tritt innerhalb 2—3 Minuten ein starker Farbenwechsel ein, indem die Flüssigkeit mehr oder weniger reine und kräftige Blau-, Violett-, auch wohl Grünblau- oder Purpurfärbung annimmt. Bei reichlichem Blutgehalt kann die Aetherlösung so dunkel und die Farbreaktion so intensiv sein, daß eine Verdünnung der Aetherlösung erforderlich ist, um den Farbwechsel gut betrachten zu können.

Bei dünnen Stühlen nimmt man eine größere Menge in Arbeit und mischt sie mit der vierfachen Menge Alkoholäther (ana p.). Im übrigen verfährt man wie oben. Sauer gärende Stühle sind vor Zusatz des Alkoholäthers mit mehreren Tropfen konzentrierter Sodalösung zu vermischen. — Sehr dünne Stühle kann man, wenn sie nur schwach gefärbt sind, auch gut in der für Harn angegebenen Ausführungsform der W e b e r'schen Probe untersuchen (siehe oben).

Mit Hilfe der „verbesserten W e b e r'schen Probe" konnte ich in vollkommen haematinfreien Stühlen, denen ich 0,1% menschliches Blut zusetzte, eine eben noch positive Guajakreaktion erhalten. Bei völlig haematinfreier Kost erhielt ich ferner nach Genuß von 2 ccm gekochten Blutes eine eben noch positive Reaktion, als ich die Faeces in der angegebenen Weise prüfte. Das ist ein Grad von Empfindlichkeit, der für die allgemeine klinische Verwendung nach meinen Erfahrungen durchweg genügt. In einzelnen Fällen kann es wünschenswert sein, eine noch empfindlichere Probe anzuwenden. Für solche Fälle empfiehlt sich eine exakte Ausführungsform der Benzidinprobe (siehe unten). Soweit es die Umstände erlauben, suche man zu vermeiden, daß Kranke, deren Stuhl auf Blut geprüft werden soll, Spinat essen, da dessen hoher Gehalt an Chlorophyll die Empfindlichkeit der Guajakreaktion herabsetzt. — D a ß d e r G e n u ß v o n B l u t p r ä p a r a t e n, w i e H a e m a t o g e n, H a e m o g a l l o l u. a., v e r m i e d e n w e r d e n m u ß, i s t s e l b s t v e r s t ä n d l i c h, d a a u c h s i e e i n e i n t e n s i v e G u a j a k r e a k t i o n g e b e n.

Die Benzidinblutprobe[9]).

Das Benzidin (Diamidodiphenyl) läßt sich sehr gut als hochempfindliches Reagens auf Blutfarbstoff verwenden. Setzt man einer alkoholischen Lösung von Benzidin etwas Wasserstoffsuperoxyd und eine essigsäurehaltige Lösung von Blutfarbstoff in Wasser oder

einen mit essigsäurehaltigem Aether hergestellten Auszug von Blut hinzu, so tritt eine grüne bis blaugrüne Färbung ein. Die Empfindlichkeit der Probe ist im wesentlichen abhängig von der Qualität des benutzten Wasserstoffsuperoxyd und Benzidin. Das Wasserstoffsuperoxyd verwendet man in der üblichen Konzentration (3 Gew.-pCt. = 10 Vol.-pCt.). Von den im Handel erhältlichen Sorten Benzidin haben sich mir besonders die Präparate von Kahlbaum-Berlin und Dr. Orth-Hamburg, nächstdem das Benzidin von Merck bewährt. Manche Sorten Benzidin verändern sich sehr bald und sind dann als Reagens auf Blutfarbstoff nicht mehr geeignet. Mischt man eine gesättigte mit Essigsäure angesäuerte Lösung von Benzidin in Alkohol oder eine gesättigte Lösung von Benzidin in Eisessig mit gleich viel 3% igem Wasserstoffsuperoxyd und setzt dann einige Kubikzentimeter Wasser hinzu, so darf innerhalb einiger Minuten keine oder doch nur eine sehr geringe Färbung eintreten.

Je nach der Art des Materials, auf das die Benzidinreaktion angewandt wird, ist ihre Empfindlichkeit eine verschiedene. Der außerordentlich hohe Grad von Empfindlichkeit, den man bei ihrer Anwendung auf reine wässerige Blutlösungen beobachtet, wird naturgemäß nicht erreicht, wenn die zu prüfende Flüssigkeit gleichzeitig noch andere Farbstoffe enthält. Auch bei sauren Aetherextrakten bluthaltiger Materialien ist die Empfindlichkeit eine geringere.

Leider ist die Benzidinreaktion nicht ganz eindeutig[10]). Eine ganze Reihe anderer Stoffe kann ebenfalls positiven Ausfall der Reaktion bewirken, z. B. oxydierende Fermente, wie sie in Hefe, Gummi arabicum, frischen Nüssen, Pflanzensamen und anderen Pflanzenteilen, im Eiter, Sekret der Nasenschleimhaut u. dergl. vorkommen, ferner Rhodansalze, Eisenoxydsalze, Kupferoxydul, verschiedene Metalle in Gestalt von Pulver, Spänen und Blech. Demnach kommen im allgemeinen die gleichen Fehlerquellen in Betracht, wie bei der Guajakreaktion, doch macht die außerordentliche Empfindlichkeit der Benzidinreaktion doppelte Vorsicht nötig.

In der einfachen Form ist die Benzidinreaktion daher bei klinischen Materialien kaum anwendbar, höchstens ist ein negativer Ausfall zu verwerten.

Bei Spinalflüssigkeit wendet man sie gern in folgender Form an. Um etwa vorhandene Oxydationsfermente zu zerstören, kocht man die Flüssigkeit, kühlt sie ab und setzt ihr dann etwas Essigsäure, Benzidinlösung und Wasserstoffsuperoxyd

hinzu. Tritt keine Grünfärbung ein, dann ist eine Beimengung von Blut nicht vorhanden.

Auf Harn, seröse Flüssigkeiten, Mageninhalt u. dergl. wendet man die Probe in genau der gleichen Weise an, wie die Guajakreaktion, d. h. man stellt sie an dem mit Wasser gewaschenen Essigsäure-Aetherextrakt an.

Bei Mageninhalt ist die freie Salzsäure zuvor mit Sodalösung zu neutralisieren, da die Benzidinreaktion ebenso wie die Guajakreaktion durch freie Mineralsäuren gestört wird. Man führt die Benzidinprobe demnach folgendermaßen aus: Einige Kubikzentimeter des gewaschenen sauren Aetherextraktes versetzt man mit 2 ccm einer gesättigten alkoholischen Benzidinlösung und mit 2 ccm Wasserstoffsuperoxyd und schüttelt mehrmals kräftig. Je nach der Menge des vorhandenen Blutfarbstoffes tritt Grün- bis Blaufärbung ein. Statt der alkoholischen Benzidinlösung läßt sich auch eine Lösung von Benzidin in Eisessig verwenden. Da die Lösungen des Benzidin sich leicht zersetzen, fertigt man sie zu jedesmaligem Gebrauche frisch an.

Man hat die Benzidinreaktion auch für Faeces anzuwenden gesucht, indem man dem sauren Aetherextrakt der Faeces an Stelle von Guajak und Terpentin die Benzidinreagentien zusetzte. Bei dieser Art der Anwendung ist die Empfindlichkeit der Benzidinreaktion indessen für viele Zwecke zu groß, denn die Faeces Gesunder lieferten trotz mehrtägiger fleischfreier Kost immer noch eine positive Benzidinreaktion. Man wendet sie daher für Faeces zweckmäßig nur in solchen Fällen an, wo es sich um den Nachweis allerkleinster Blutungen handelt, und wo eine genaueste Kontrolle der Ernährung des betreffenden Kranken gewährleistet ist.

Eine andere von Schlesinger und Holst empfohlene Anwendungsform[11]) der Benzidinreaktion für Faeces besteht darin, daß man eine erbsengroße Menge der Faeces mit mehreren Kubikzentimetern Wasser verrührt, aufkocht und einige Tropfen dieser Aufschwemmung einer Mischung aus etwa 10—20 Tropfen gesättigter Benzidineisessiglösung und einigen Kubikzentimetern Wasserstoffsuperoxyd zusetzt. Tritt Grünfärbung auf, so gilt die Probe als positiv. Dieses Verfahren kann nur dann als einigermaßen zuverlässig gelten, wenn man vor Entnahme der Probe die Faeces sorgfältig mischt oder von verschiedenen Stellen der Fäkalmassen Proben entnimmt und einzeln untersucht. Ferner muß man immerhin mit der Möglichkeit rechnen, daß die kleine zur Reaktion verwandte

Menge des Stuhls Stoffe in genügender Menge enthält, die die Reaktion stören, wenn auch die Wahrscheinlichkeit, daß dies praktisch häufiger vorkommt, gering ist. Die Empfindlichkeit des Verfahrens ist eine ziemlich schwankende, derart, daß man häufig eine geringere, meistens allerdings eine wesentlich größere Empfindlichkeit als mit der verbesserten Weber'schen Probe erzielt. Ihr gegenüber hat die letztgenannte Ausführungsform der Benzidinprobe den Vorzug der Einfachheit und leistet besonders als Vorprobe recht gute Dienste. Einen positiven Ausfall verwerte man jedoch mit Rücksicht auf die unter günstigen Umständen sehr hohe Empfindlichkeit dieser Blutprobe nur mit großer Vorsicht.

Spektroskopisch-chemische Blutproben.

Die spektroskopisch-chemischen Blutproben stehen auch heute noch als durchweg gleichwertig neben den exakten Ausführungsformen der besprochenen chemischen Blutproben. Zum Beispiel ist die Empfindlichkeit bei Harn etwa die gleiche wie die der Weber'schen Probe. Bei Faeces ist die verbesserte Weber'sche Probe den spektroskopisch-chemischen Proben allerdings an Empfindlichkeit bedeutend überlegen. Da bei sachgemäßer Handhabung der spektroskopisch-chemischen Verfahren deren positiver Ausfall als absolut zuverlässig gelten kann, so sind sie als Kontrollproben in erster Linie am Platze. — Aber auch sonst lassen sie sich in vielen Fällen vorteilhaft verwenden. Zum Beispiel ist man bei den spektroskopisch-chemischen Methoden von der Tageszeit ganz unabhängig, da sich die Beobachtungen gleich gut bei künstlichem Licht ausführen lassen. Dagegen bereitet es bei den chemischen Blutproben manchem Untersucher Schwierigkeit, die ausschlaggebende Färbung des Reaktionsgemisches richtig zu beurteilen. — Die häufigen Klagen über unbefriedigende Erfolge bei Anwendung spektroskopischer Methoden dürften auf unzweckmäßige Handhabung und mangelhafte Apparatur zurückzuführen sein.

Die Haemochromogenprobe.

Ueberführt man gelösten Blutfarbstoff durch Zusatz von Kalilauge in Haematin und setzt danach Hydrazinhydrat oder Schwefelammonium hinzu, so entsteht das Haemochromogen, dessen alkalische Lösung durch ein sehr scharfes und charakteristisches Spektrum ausgezeichnet ist. Spektroskopiert man eine solche einer 1% igen Blutlösung entsprechende Haemochromogenlösung in 1 ccm

Schichtdicke, so sieht man zwei Absorptionsstreifen, von denen der erste schärfere von etwa 567—550, der zweite schwächere von etwa 538—510 reicht.

Sehr dünne Haemochromogenlösungen zeigen nur den ersten Streifen. Das Haemochromogen geht durch Reoxydation leicht wieder in Haematin über. Durch Ueberschichten mit Aether lassen sich die Haemochromogenlösungen haltbarer machen. Da die Haemochromogenprobe die empfindlichste der spektroskopisch-chemischen Blutproben ist, wendet man sie vielfach an, um verdächtig gefärbte Partikel, Flecke auf Zeug u. a. schnell auf Blut zu prüfen. Handelt es sich z. B. darum, auf einfache Weise zu entscheiden, ob die Schwarzfärbung eines Stuhls durch zersetztes Blut bedingt ist oder nicht, so verreibt man eine erbsengroße Menge der Fäkalmasse mit etwa 5 Tropfen Kalilauge, setzt 5 ccm Wasser hinzu und filtriert nach kurzem Stehenlassen durch ein gehärtetes Filter (Schleicher & Schüll). Das Filtrat füllt man zweckmäßig in einen kleinen Zeiß'schen Absorptionszylinder, und zwar in einer solchen Schichtdicke, daß, wenn man ihn auf das Objekttischchen des Blutspektroskops stellt, noch ein für die spektroskopische Beobachtung genügende Lichtmenge hindurchgeht. Man setzt dann einige Tropfen Hydrazinhydrat hinzu, rührt einmal um und überschichtet die Flüssigkeit mit etwas Aether. Sieht man jetzt in den Apparat hinein, so beobachtet man, falls die Schwarzfärbung des Stuhls durch zersetztes Blut bedingt war, das allmähliche Entstehen der für das Haemochromogen charakteristischen Absorptionserscheinung. Namentlich der erste Streifen des Haemochromogens ist gut erkennbar und mit Hilfe der Wellenlängenskala des Spektroskops leicht zu identifizieren. Der zweite schwächere Streifen ist dagegen oft nur als ganz verwaschenes Band zu erkennen. Die Absorptionserscheinung hält sich geraume Zeit. Infolge des starken Färbevermögens alkalischer Auszüge aus Faeces lassen konzentriertere Auszüge nicht mehr genügend Licht hindurch, um sie spektroskopisch prüfen zu können. Man kann daher in der beschriebenen Weise nur einen reichlichen Blutgehalt des Stuhls nachweisen, darf diese einfache Probe also nicht zur Prüfung des Stuhls auf geringe Blutbeimengungen verwenden.

Zur Untersuchung blutverdächtiger Flecke eignet sich die einfache Haemochromogenprobe vortrefflich. Will man einen solchen, z. B. auf Leinwand befindlichen Fleck untersuchen, so schneidet man ihn aus dem Stück heraus, legt ihn in eine sehr kleine Glas- oder Porzellanschale und befeuchtet ihn mit einem Tropfen Kalilauge,

setzt ½—1 ccm Wasser hinzu und gießt nach genügender Auslaugung des Flecks die Flüssigkeit in einen engen Absorptionszylinder gibt einige Tropfen Hydrazinhydrat hinzu, rührt einmal um und überschichtet mit Aether. Die spektroskopische Beobachtung geschieht in der oben beschriebenen Weise. Es erscheinen bald die beiden Absorptionsstreifen des Haemochromogens.

Auch für den Nachweis einer Blutbeimengung zu Sputum ist die angegebene Probe oftmals vorteilhaft anwendbar. Hat man bei der Haemochromogenprobe Hydrazinhydrat angewandt, so kann man das Flüssigkeitsgemisch, wenn es nur kurze Zeit gestanden hat, noch für die Guajakreaktion verwenden, indem man es mit Essigsäure ansäuert, mit Aether ausschüttelt, die abgetrennte Aetherlösung mit wenig Wasser wäscht und sie (je nach ihrer Menge) mit 3—10 Tropfen Guajaktinktur und 10—20 Tropfen verharzten Terpentinöls versetzt. Schon aus diesem Grunde empfiehlt es sich, die Haemochromogenprobe womöglich mit Hydrazinhydrat anzustellen. Von der genügenden Wirksamkeit des im Handel erhältlichen Hydrazinhydrats muß man sich durch einen Vorversuch mit einer dünnen Blutlösung überzeugen. Das Hydrazinhydrat von Kahlbaum hat sich mir gut bewährt.

Für Harn ist die einfache Haemochromogenprobe weniger geeignet. Setzt man Harn Kalilauge hinzu, so trübt er sich durch die Ausscheidung von Kalkphosphat und wird dadurch ziemlich undurchsichtig. Der vorhandene Blutfarbstoff wird von dem sich ausscheidenden Kalkphosphat zum Teil mit niedergeschlagen. Durch Abfiltrieren würde man den Blutfarbstoff also teilweise entfernen. Daher ist die einfache Haemochromogenprobe nur bei blutreicheren Harnen anwendbar.

Gut bewährt haben sich für den Nachweis von Blut im Harn die beiden folgenden Ausführungsformen der Haemochromogenprobe.

1. In einem Becherglase oder einer Porzellanschale mischt man 50—100 ccm Harn mit $^1/_{10}$ Vol. 3%iger Zinkacetatlösung und erhitzt die Mischung auf etwa 70—80°. Nach dem Absetzen sammelt man den Niederschlag auf einem kleinen Filter. Er enthält den etwa vorhandenen Blutfarbstoff. Man setzt den Trichter in ein reines Reagenzglas, übergießt den Filterinhalt mit einigen Kubikzentimetern Salmiakgeist und verteilt ihn darin gut mit Hilfe eines Glasstabes. Das Filtrat gießt man eventuell noch einmal auf das Filter. Die gewonnene ammoniakalische Haematinlösung füllt man in ein Absorptionsgefäß, setzt einige Tropfen wein-

säurehaltiger Ferrosulfatlösung (je 1 Teil Weinsäure und Ferrosulfat, 10 Teile Wasser) hinzu und beobachtet sie in möglichst großer Schichtdicke spektroskopisch. Bei stärkerem Blutgehalt sieht man beide, bei geringerem Blutgehalt nur den ersten Absorptionsstreifen des Haemochromogen. Wendet man 100 ccm Harn an, so läßt sich noch ein Blutgehalt von etwa 1 : 10 000 bis 20 000 nachweisen.

2. Etwa 50 ccm Harn werden mit 5 ccm Eisessig und 40 ccm bis 50 ccm Aether im Scheidetrichter stark geschüttelt. Nach erfolgter Trennung der beiden Flüssigkeiten läßt man die untere Schicht abfließen. Sie wird nicht mehr benutzt. Zu der im Scheidetrichter verbliebenen Aetherlösung setzt man etwa 5 ccm Wasser, schüttelt tüchtig durch und läßt die nach dem Auflösen mit dem Schütteln sich abscheidende untere wässerige Flüssigkeit abfließen. Sie wird nicht benutzt. Zu der im Scheidetrichter befindlichen Aetherlösung gibt man mehrere Kubikzentimeter Salmiakgeist, verschließt den Scheidetrichter und schüttelt unter Kühlung (durch Darüberfließenlassen des Strahles der Wasserleitung) etwa ¼ bis ½ Minute. Man prüft jetzt mit Lackmuspapier. Die Reaktion soll stark alkalisch sein; ist sie es nicht, so setzt man noch soviel Salmiakgeist hinzu, bis nach dem Schütteln die Reaktion stark alkalisch bleibt. Man läßt nun die mehr oder weniger stark gefärbte untere wässerige Schicht, die nunmehr den etwa vorhandenen Blutfarbstoff als Haematin enthält, nebst einem kleinen Teil der Aetherlösung aus dem Rohre des Scheidetrichters in ein Absorptionsgefäß fließen, in der man sie in einer Schichtdicke von 2—4 cm beobachten kann, setzt etwa 5—10 Tropfen Schwefelammonium hinzu und untersucht sie jetzt spektroskopisch. Es entsteht dann die Absorptionserscheinung des Haemochromogens. Die Empfindlichkeitsgrenze des Verfahrens liegt bei etwa 1 : 10 000 bis 20 000, so daß die beiden zuletzt beschriebenen Ausführungsformen der Haemochromogenprobe annähernd gleich empfindlich sind.

Das unter „2" beschriebene Verfahren läßt sich auch auf andere klinische Materialien, z. B. Sputum, Mageninhalt, Erbrochenes, Galle, seröse Flüssigkeiten, Cystenflüssigkeiten u. dergl. anwenden. Ebenfalls läßt es sich für Faeces anwenden. Leider ist dabei die Empfindlichkeit wesentlich geringer als bei der verbesserten Weber'schen Probe. Da sich aber beide Proben sehr gut kombinieren lassen, so empfiehlt es sich, die Haemochromogenprobe womöglich neben der Guajakreaktion auszuführen. Man verarbeitet dann zweckmäßig etwa 20 g Faeces in der früher beschriebenen Weise (Reinigung mit Alkoholäther, Extraktion mit Eisessig u. s. f.). Die dabei erhaltene gereinigte saure Aetherlösung

verwendet man zu einem kleinen Teile für die Guajakreaktion. Die Hauptmenge der Aetherlösung verarbeitet man in der soeben unter „2" beschriebenen Weise auf Haemochromogen. Bei Verarbeitung von etwa 20 g Faeces läßt sich durch die Haemochromogenprobe noch ein Blutgehalt von etwa 1% nachweisen.

Die Haematoporphyrinprobe.

Mischt man mehreren Kubikzentimetern konzentrierter Schwefelsäure einen Tropfen Blut hinzu, so entsteht eine Lösung von Haematoporphyrin. Spektroskopiert man eine solche, einer 1%igen Blutlösung entsprechende Lösung von Haematoporphyrin in 1 cm Schichtdicke, so sieht man zwei Absorptionsstreifen, von von denen der schmälere von etwa 608—599, der stärkere von etwa 566—544 reicht. Zu diesem zweiten Streifen gehört noch der von etwa 587—566 reichende schwache Vorschatten.

Solche Lösungen von Haematoporphyrin in Schwefelsäure halten sich lange Zeit. Da das Spectrum des sauren Haematoporphyrins sehr charakteristisch ist, eignet es sich sehr gut zum Blutnachweis. Allerdings ist die Haematoporphyrinprobe nicht ganz so empfindlich wie die Haemochromogenprobe. — Kleine blutverdächtige Partikel kann man direkt mit konzentrierter Schwefelsäure verreiben und dann in geeigneter Schichtdicke spektroskopieren. Blutflecken auf Zeug laugt man erst mit Wasser oder dünner Kalilauge aus, engt die Lösung ein und vermischt den Rückstand mit konzentrierter Schwefelsäure. — Enthält die auf Blut zu prüfende Masse reichliche Mengen organischer Substanz beigemengt, so ist die angegebene einfache Form der Haematoporphyrinprobe nicht gut anwendbar, weil mit der Einwirkung der Schwefelsäure eine so starke Schwärzung einhergeht, daß die Flüssigkeit für die spektroskopische Probe nicht mehr durchsichtig genug ist. Aus dem Grunde ist die einfache Haematoporphyrinprobe für den Nachweis kleiner Mengen Blut in den Faeces nicht geeignet. Wohl aber ist sie anwendbar, um auf einfache Weise festzustellen, ob die Schwarzfärbung eines Stuhls durch Blut bedingt ist oder nicht. Zu dem Zweck verreibt man eine kleine Probe der Faeces mit konzentrierter Schwefelsäure, läßt die Flüssigkeit ruhig stehen, bis die meist reichlich vorhandenen Gasbläschen verschwunden sind, und beobachtet jetzt die (eventuell klar abgegossene) Flüssigkeit spektroskopisch in derselben Weise, wie es bei Haemochromogen beschrieben worden ist.

Sehr dünne Haematoporphyrinlösungen zeigen nur den zweiten Streifen im Grün.

Die „Cyankaliumblutprobe".

Läßt man auf Blut, das längere Zeit gestanden hat, eine konzentrierte Cyankaliumlösung einige Stunden einwirken und setzt dann Schwefelammonium hinzu, so erhält man eine rötlich bis rot gefärbte Flüssigkeit, die in geeigneter Schichtdicke ein sehr charakteristisches Spektrum gibt. Untersucht man eine solche, etwa einer 0,7%igen Blutlösung entsprechende Lösung in 2 cm Schichtdicke, so sieht man zwei etwa gleich starke und breite Streifen, von denen der erste von etwa 579—560, der zweite, etwas stärkere, von etwa 550—520 reicht. Dieses Absorptionsspektrum ist also dem des Haemochromogen sehr ähnlich, unterscheidet sich aber doch merklich von ihm, denn die beiden Streifen des Haemochromogens liegen etwas weiter nach rechts. Ferner ist beim Haemochromogen der zweite Streifen schwächer als der erste. Man benutzt die „Cyankaliumblutprobe" seit langem zur Identifizierung alter Blutflecken. Für den alltäglichen klinischen Gebrauch ist die Probe weniger geeignet, da mehrere Stunden erforderlich sind, um das Resultat zu erhalten. Neuerdings ist sie doch für die Untersuchung der Faeces auf Blut empfohlen worden[12]). Nach Verfassers Erfahrungen kann man mit der Probe bei blutreichen Stühlen allerdings ganz gute Resultate erzielen. Bei schwach bluthaltigen Stühlen befriedigt die Probe weniger. Das liegt besonders daran, daß die Cyankaliumextrakte der Stühle sehr schwer filtrieren und die erzielten Filtrate so wenig durchsichtig sind, daß man sie meist nur nach ziemlich starker Verdünnung spektroskopieren kann. Durch die erforderliche Verdünnung wird aber die Empfindlichkeit der Probe zu stark herabgesetzt[13]). Die Cyankaliumblutprobe leistet infolgedessen bei Faeces im großen und ganzen nicht mehr als die oben beschriebene einfache Ausführungsform der Haemochromogenprobe, die den Vorteil bietet, schneller ausgeführt werden zu können.

In ganz speziellen Fällen wird man allerdings versuchen, neben den anderen Proben auch eine positive Cyankaliumblutprobe zu erhalten, nämlich, wenn es sich darum handelt, die positive Blutprobe nach einiger Zeit noch demonstrieren zu können. Die Cyankaliumextrakte sind nämlich längere Zeit haltbar. Im übrigen ist die Cyankaliumblutprobe bei klinischen Untersuchungen entbehrlich.

Gegenüber der Haematoporphyrinprobe und der Cyankaliumblutprobe bietet die Haemochromogenprobe noch einen besonderen Vorteil. Benutzt man bei der letzteren als Reduktionsmittel Hydrazinhydrat, so kann man die Flüssigkeit noch zur Guajak-

reaktion verwenden, wenn man sie nach der spektroskopischen Beobachtung schnell mit Essigsäure ansäuert, mit Aether extrahiert und das Aetherextrakt in der früher beschriebenen Weise für die Guajakreaktion benutzt.

Von anderen für klinische Zwecke üblichen Blutproben seien die Heller'sche Probe und die Teichmann'sche Haeminprobe erwähnt. Die Heller'sche Probe steht an Empfindlichkeit der Weber'schen Probe nach. Die Haeminprobe ist allgemein bekannt, so daß ein näheres Eingehen auf diese beiden Proben überflüssig erscheint. Von Wichtigkeit ist, daß sich die Haeminprobe für den Nachweis von Blut in Faeces im allgemeinen wenig bewährt hat. Sie ist durch die exakte Ausführungsform der Guajakreaktion verdrängt worden.

Nachweis von Haematoporphyrin in pathologischen Harnen.

Das Haematoporphyrin kommt gelegentlich in reichlicher Menge im Harn vor, besonders nach längerem Gebrauch von Sulfonal oder Trional. Solche haematoporphyrinreichen Harne haben eine bräunlichrote bis bordeauxrote Farbe und werden deshalb leicht irrtümlich als Blutharne angesehen. Verfasser konnte in mehreren solcher Harne das Haematoporphyrin durch einfache spektroskopische Beobachtung nachweisen. Die Absorptionserscheinung hatte den Charakter des sauren Haematoporphyrins, nur waren die Streifen ein wenig nach dem violetten Ende hin verschoben. In einem Falle zeigte der rötlich braune Harn in $^1/_2$ cm Schichtdicke einen schwachen Streifen von etwa 583—573, ferner zwei unscharfe begrenzte Streifen zwischen etwa 573—548 und 548—533. Eine Verwechselung mit dem Oxyhaemoglobinspektrum kann bei einiger Aufmerksamkeit kaum vorkommen, da eine ähnliche stark gefärbte Oxyhaemoglobinlösung auch den zweiten Streifen sehr scharf zeigt.

Erlaubt die einfache spektroskopische Besichtigung eines haematoporphyrinverdächtigen Harns keine sichere Entscheidung ob Blutfarbstoff oder Haematoporphyrin vorhanden ist, so prüft man den Harn mit der Weber'schen Probe. Haematoporphyrin gibt weder die Weber'sche Probe noch die einfache Guajakreaktion.

Nach Verfassers Versuchen läßt sich das Haematoporphyrin aus dem Harn recht gut durch Zinkacetat abscheiden. Man mischt 30 ccm Harn mit 10 ccm 3%iger Zinkacetatlösung, erhitzt bis etwa auf 70° und filtriert. Nach völligem Abtropfen nimmt man den Niederschlag vom Filter, verreibt ihn mit etwa 10 ccm Alkohol und 1 ccm 25%iger Salzsäure, filtriert und spektroskopiert das

Filtrat. Es zeigt die Absorptionserscheinung des sauren Haematoporphyrins. Deutet die Farbe des Harnes nur auf einen geringen Gehalt an Haematoporphyrin, dann nimmt man mehr Harn in Arbeit.

Nachweis von Urobilin im Harn und in den Faeces.

Das Urobilin ist ein häufiger Bestandteil farbstoffreicher Harne. In den Faeces ist es schon unter normalen Verhältnissen bei gemischter Kost in beträchtlicher Menge vorhanden.

Urobilinreiche Harne zeigen schon in dünner Schicht ein breites Absorptionsband in Blau und Violett. Da aber andere Farbstoffe, z. B. Bilirubin, eine ähnliche Absorptionserscheinung geben, so genügt die bloße spektroskopische Besichtigung nicht zur sicheren Identifizierung.

Bei sehr hohem Urobilingehalt des Harns genügt folgende Probe. Man setzt dem Harn etwas Chlorzinklösung und danach Ammoniak im Ueberschuß zu, filtriert und beobachtet das Filtrat spektroskopisch. Man sieht dann den Absorptionsstreifen der Urobilin-Zinkverbindung bei geeigneter Schichtdicke zwischen etwa 519 und 475. Die Flüssigkeit fluoresziert grün.

Kleinere Mengen von Urobilin weist man folgendermaßen nach. 50 (bis 100) ccm Harn werden mit wenigen Tropfen Salzsäure oder Essigsäure angesäuert und mit 50 (bis 100) ccm Aether kräftig geschüttelt. Die abgeschiedene Aetherlösung wird durch Schütteln mit wenig Wasser gewaschen, klar abgetrennt und in einer Porzellanschale verdunstet. Bei Anwesenheit von Urobilin verbleibt ein rötlich oder bräunlich gefärbter Rückstand. Man nimmt ihn mit mehreren Kubikzentimetern Amylalkohol auf, füllt ihn in ein Reagenzglas und setzt einige Tropfen einer alkoholisch-ammoniakalischen Chlorzinklösung (1 g Zinc. chlorat., 100 ccm alkoholische Ammoniakflüssigkeit) hinzu. Bei Anwesenheit von Urobilin zeigt die Flüssigkeit eine mehr oder weniger starke grüne Fluoreszenz und gibt in geeigneter Schichtdicke eine ausgezeichnete Absorptionserscheinung, nämlich einen nach Grün zu scharf begrenzten Streifen, dessen dunkelste Partie von etwa 514—497 reicht. — Spektroskopiert man die Flüssigkeit nach einiger Zeit nochmals, so sieht man, daß der Absorptionsstreifen noch breiter geworden ist.

In Faeces läßt sich das Urobilin leicht nachweisen, indem man eine Probe mit dem mehrfachen Volumen Alkohol und einigen Tropfen Salzsäure, Essigsäure oder verdünnter Schwefelsäure verreibt, filtriert und das Filtrat nach Zusatz der oben angegebenen Chlorzinklösung spektroskopisch untersucht. Die Urobilinprobe

wendet man unter anderem auch an, um in unbekannten Massen, die auf eine Beimengung von Faeces verdächtig sind, einen Gehalt an letzterem nachzuweisen.

Literatur.

[1]) O. Schumm, Blutspektroskop. Medizinische Klinik 1908, No. 15.

[2]) O. Schumm, Untersuchungen über den Nachweis von Blut im Harn mit Hilfe des spektroskopischen und einiger spektroskopisch-chemischer Verfahren. Münch. med. Wchschr. 1908, No. 25.

[3]) O. Schumm, Die Untersuchung der Faeces auf Blut. Jena, Verlag von Gustav Fischer, 1906. — Daselbst die ältere Literatur.

[4]) O. Schumm, Zur Kenntnis der Guajakblutprobe und einiger ähnlicher Reaktionen, Ztschr. f. physiol. Chemie Bd. 50, S. 374 ff., 1907.

[5]) G. E. Carlson, Die Guajakblutprobe und die Ursachen der Blaufärbung der Guajaktinktur. Ztschr. f. physiol. Chemie Bd. 48, S. 69 ff., 1906.

[6]) Schaer, Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene III., 1896, S. 1; ferner Arch. d. Pharm. 1898, Bd. 236, Heft 8, und 1900, Bd. 238, Heft 1. — Rossel, Beitrag zum Nachweis von Blut bei Anwesenheit anderer anorganischer und organischer Substanzen in klinischen und gerichtlichen Fällen. Deutsches Arch. f. klin. Med. 1903, Bd. 76.

[7]) H. Weber, Ueber den Nachweis des Blutes in dem Magen- und dem Darminhalt. Berl. klin. Wchschr. 1893, No. 19, S. 441.

[8]) O. Schumm, l. c. 3.

[9]) O. u. R. Adler, Ueber das Verhalten gewisser organischer Verbindungen gegenüber Blut mit besonderer Berücksichtigung des Nachweises von Blut. Ztschr. f. physiol. Chemie 1904, Bd. 41, S. 59 ff. — O. Schumm, Zur Kenntnis der Benzidinblutprobe. Deutsche med. Wchschr. 1907, No. 42.

[10]) O. Schumm und C. Westphal, Ueber den Nachweis von Blutfarbstoff mit Hilfe der Adler'schen Benzidinprobe. Ztschr. f. physiol. Chemie 1908, Bd. 46, Heft 5 u. 6.

[11]) E. Schlesinger und F. Holst, Vergleichende Untersuchungen über den Nachweis von Minimalblutungen in den Faeces nebst einer neuen Modifikation der Benzidinprobe. Deutsche med. Wchschr. 1906, No. 36. — O. Schumm, Ueber den Nachweis von Blut in den Faeces. Münch. med. Wchschr. 1907, No. 6.

[12]) Grünwald, Zur Frage des Blutnachweises in den Faeces. Zentralbl. f. innere Medizin 1907, No. 4.

[13]) M. Fraenkel, Vergleichende Untersuchungen über den Nachweis von Blut in den Faeces mittels des Spektroskops und der modifizierten Weber'schen Probe. Münch. med. Wchschr. 1907, No. 33.

Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Strassburg i. E.

Zur Kenntnis glykosidhaltiger Extrakte.

Von L. Rosenthaler und R. Meyer.

(Eingegangen den 26. X. 1908.)

Man weiß schon lange, daß die wirksamen Bestandteile der Pflanzen während deren Verarbeitung zu galenischen Präparaten Veränderungen erleiden können. Die Folge davon ist, daß die galenischen Präparate, besonders Tinkturen und Extrakte, entweder anders oder doch verhältnismäßig schwächer wirken als das Rohmaterial, aus dem sie dargestellt wurden. Da es zu den Aufgaben der Pharmazie gehört, aus den Drogen möglichst wirksame Präparate herzustellen, so muß sie auf Mittel und Wege sinnen, jene Veränderungen hintanzuhalten. Die offizinellen Verfahren zur Darstellung galenischer Präparate lassen allerdings von solchen Bemühungen wenig erkennen, auch nicht bei denjenigen Präparaten, bei denen vorauszusehen war, daß die Operationen, die zu ihrer Darstellung vorgeschrieben sind, die Zersetzung der in dem Rohmaterial enthaltenen wirksamen Stoffe begünstigen und befördern müssen. Solche Präparate sind in erster Linie die glykosidhaltigen Extrakte. Und zwar aus drei Gründen: 1. Viele Glykoside sind verhältnismäßig leicht zersetzliche Körper. 2. In den Pflanzen kommen neben den Glykosiden in der Regel Körper vor, welche die Glykoside zersetzen können, nämlich Pflanzensäuren und Enzyme. 3. Beide glykosidzerstörende Agentien haben während der Darstellung Gelegenheit, auf die Glykoside einzuwirken, die Enzyme während der Mazeration und dem dem Eindampfen vorausgehenden Anwärmestadium, die Pflanzensäuren besonders in den letzten Stadien des Eindampfens, da sie damit konzentriert werden. Es fehlen uns indes keineswegs Mittel, um die Zersetzung der Glykoside durch Säuren und Enzyme zu verhindern. Die Säuren können wir neutralisieren, z. B. durch Calciumkarbonat; die Enzyme lassen sich u. a. dadurch abtöten, daß man die Drogen vor der Extraktion in siedenden Alkohol wirft, beides Mittel, wie sie von Bourquelot und seinen Schülern regelmäßig angewendet werden, wenn es gilt Glykoside aus Pflanzen darzustellen.

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, den Einfluß der genannten Mittel auf den Glykosidgehalt von Extrakten zu untersuchen.

Zu diesem Zwecke versuchten wir den Glykosidgehalt oder einen damit im Zusammenhang stehenden Wert von je drei aus einer Droge nach folgenden Verfahren hergestellten Extrakten zu ermitteln. Extrakt I wurde nach der jeweils angegebenen Vorschrift eines Arzneibuchs hergestellt, ebenso Extrakt II und III, jedoch mit folgenden Abänderungen: Für Extrakt III wurde die Droge in kleinen Anteilen in einen auf einem Dampfbad befindlichen Kolben eingetragen, der Calciumkarbonat und soviel siedenden Weingeist von 95% enthielt, daß die Droge stets davon bedeckt blieb. Der Weingeist muß während der ganzen Operation im Sieden bleiben. Wenn die Droge völlig eingetragen ist, wird am Rückflußkühler noch 20 Minuten lang erhitzt. Durch dieses Verfahren werden nach Bourquelot die Enzyme sicher abgetötet. Das weitere Verfahren war verschieden, je nachdem die Mazerationsflüssigkeit Weingeist enthielt oder nicht. Im ersteren Falle, z. B. bei Extr. Rhei, konnte man die Mazeration unmittelbar ansetzen unter Berücksichtigung der Alkoholmenge, die noch im Kolben vorhanden war. Im zweiten Falle muß der Alkohol erst abdestilliert werden. Bei diesen Versuchen wurde der Weingeist stets völlig von uns entfernt; in der Praxis wird das für gewöhnlich nicht notwendig sein. Extrakt II wurde wie Extrakt I dargestellt, doch unter Zusatz von Calciumkarbonat, nur bei Extr. Gentianae und Extr. Rhei IIa wurde es unter Weglassung des Calciumkarbonats wie III behandelt.

Die Methoden, nach denen wir die Bestimmungen vorgenommen haben, sind bei den einzelnen Extrakten geschildert. Allgemein mag bemerkt werden, daß die direkte quantitative Bestimmung von Glykosiden meist mehr Schwierigkeiten macht, als etwa die der Alkaloide, weil sie keine so charakteristischen zu ihrer Isolierung geeigneten Eigenschaften besitzen wie diese. Man geht infolgedessen häufig (indirekte Methode) so vor, daß man nicht das Glykosid selbst, sondern eines seiner Spaltungsprodukte bestimmt. Ist die Zusammensetzung des Glykosides bekannt, so kann man seine Menge daraus berechnen, ist sie unbekannt, so lassen sich die Resultate noch zu vergleichenden Versuchen, wie sie bei unserer Untersuchung in Betracht kommen, verwenden. Zu den indirekten Methoden gehört auch Bourquelot's biochemisches Verfahren[1]), wenn man es so ausführt, daß man unter Berücksichtigung des durch Invertin abgespaltenen Zuckers den durch Emulsin abgespaltenen Glykosidzucker bestimmt.

[1]) Arch. d. Pharm. Bd. 245 (1907), S. 164 u. 172.

Da die nach den drei Verfahren hergestellten Extrakte, auch wenn man sie auf die gleiche Konsistenz eindampft, doch nicht den genau gleichen Wassergehalt besitzen können, so muß daraus ein Fehler für die vergleichenden Untersuchungen resultieren, wenn man zu den Bestimmungen von gleichen Mengen der Extrakte ausgeht. Man kann dem in folgender Weise begegnen: 1. Man macht Wasserbestimmungen von den drei Extrakten und berechnet die Resultate auf wasserfreies Extrakt. 2. Man löst das Extrakt, dessen Gewicht bekannt sein muß, oder einen Teil des Extraktes in einer bestimmten Menge des Lösungsmittels und benutzt bestimmte Mengen der Lösung für die Untersuchungen. Als Grundlage der Berechnung kann dann die Gewichtsmenge der Droge dienen, die zur Herstellung des Extraktes verwendet wurde. Wir haben das letztere Verfahren gewählt, da es das einfachere ist und für vergleichende Untersuchungen genügt.

Unsere Untersuchung hat sich auf folgende Extrakte erstreckt: Extr. Gentianae, Centaurii, Frangulae, Sagradae und Rhei.

I. Extractum Gentianae.

Die Enzianwurzeln sind sehr reich an Inhaltsstoffen[1]) verschiedener Art. Davon sind folgende für uns wichtig:

A. Glykoside.

1. Gentiopikrin. Leicht in Wasser löslich. Reduziert schwach Fehling'sche Lösung. Zerfällt unter der Einwirkung von Emulsin in Gentiogenin und Glykose:

$$\underset{\text{Gentiopikrin}}{C_{16}H_{20}O_9} + H_2O = \underset{\text{Gentiogenin}}{C_{10}H_{10}O_4} + \underset{\text{Glykose}}{C_6H_{12}O_6}$$

2. Gentiamarin. Leicht in Wasser löslich. Reduziert schwach Fehling'sche Lösung. Wird durch Emulsin in Glykose und einen zweiten Körper gespalten.

3. Gentiin. Fast unlöslich in Wasser. Verhält sich gegen Fehling'sche Lösung, wie die vorhergehenden. Wird, wie es scheint, durch Emulsin nicht angegriffen. Zerfällt mit verdünnter Schwefelsäure nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Gentiin}}{C_{25}H_{28}O_{14}} + 2\,H_2O = \underset{\text{Glykose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Xylose}}{C_5H_{10}O_5} + \underset{\text{Gentienin}}{C_{14}H_{10}O_5}$$

4. Vier andere nicht näher bekannte Glykoside.

---

[1]) Für die Literatur der Enzianbestandteile verweisen wir auf G. Tanret: Contribution à l'étude de la gentiane. Paris 1905.

B. Zucker.

1. Gentianose. Reduziert nicht. Zerfällt mit Säuren in Glykose und Lävulose:

$$\underset{\text{Gentianose}}{C_{18}H_{32}O_{16}} + 2\,H_2O = 2\,\underset{\text{Glykose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Lävulose}}{C_6H_{12}O_6}$$

Durch Invertin entstehen aus ihr Gentiobiose und Lävulose:

$$\underset{\text{Gentianose}}{C_{18}H_{32}O_{16}} + H_2O = \underset{\text{Lävulose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Gentiobiose}}{C_{12}H_{22}O_{11}}$$

2. Gentiobiose. Reduziert. Wird durch verdünnte Säuren und Emulsin unter Bildung von zwei Molekülen Glykose gespalten.

3. Rohrzucker.

4. Glykose und Lävulose.

Außerdem finden sich in der Enzianwurzel das in Wasser unlösliche Gentisin und mehrere Enzyme, darunter solche mit Emulsin- und Invertinwirkung.

Daß einige der oben genannten Körper sich nicht in Wasser lösen, schließt ihre Gegenwart im wässerigen Extrakt nicht aus, da sie infolge von Löslichkeitsbeeinflussungen mitgelöst werden können. So hat Tanret nachgewiesen[1], daß Gentiin bei Gegenwart von Gentiopikrin leicht in Wasser löslich ist.

Untersuchungen über Enzianextrakte haben Bourquelot und Hérissey[2]) und außerdem Tanret[3]) ausgeführt. Bourquelot und Hérissey fanden, daß das wässerige Extrakt überhaupt kein Gentiopikrin mehr enthielt, und daß sich auch weder Rohrzucker noch Gentianose darin vorfanden. Von letzteren waren nur die Spaltungsprodukte Gentiobiose und die beiden Hexosen vorhanden. Tanret fand zwar in den Handelsextrakten kleine Mengen von Glykosiden vor, ist aber wie Bourquelot der Ansicht, daß die (mit der Vorschrift des Deutschen Arzneibuchs übereinstimmende) Vorschrift der bisher in Kraft gewesenen französischen Pharmakopöe völlig unbrauchbar ist. Er empfiehlt ein weingeistiges, aus frischen Wurzeln zu bereitendes Extrakt.

Von Tanret ist auch ein Verfahren zur Bestimmung der Glykoside des Enzianextraktes ausgearbeitet worden, von dem wir bei unseren Untersuchungen Gebrauch gemacht haben. Es beruht darauf, daß die Glykoside des Enzians durch wasserhaltigen

[1]) l. c. S. 56.

[2]) Journ. de pharm. et de chim. XVI. (1902), S. 513.

[3]) l. c. S. 74.

Essigäther in Lösung gebracht werden können, der außerdem nur ein wenig Zucker löst: 10 g Extrakt werden mit 300—400 g wassergesättigtem Essigäther ausgekocht; 90% der Glykoside gehen in Lösung. Ihre Menge, nach Entfernung des Essigäthers gewogen, vermehrt um $^1/_{10}$, gibt die Gewichtsmenge der insgesamt vorhandenen Glykoside an. Bis hierher haben wir die Tanret'sche Methode benutzt. Tanret läßt dann weiter die Drehung der in Alkohol gelösten Glykoside bestimmen. Ist sie gering, so werden die Glykoside nach seinem Tanninverfahren gereinigt, worauf abermals ihre Drehung bestimmt wird. Statt dessen haben wir das durch den Essigäther gelöste Glykosidgemenge noch einer anderen Prüfung unterworfen. Wir gingen davon aus, daß die darin vorwiegenden Stoffe, das Gentiopikrin und das Gentiamarin durch Emulsin unter Entstehung von Glykose gespalten werden, also reduzierenden Zucker liefern, während sie selbst nur wenig reduzieren. Die Menge des entstandenen Spaltungszuckers, die auf die Menge der vorhanden gewesenen Glykoside schließen läßt, kann annähernd bestimmt werden, wenn man die Reduktionswirkung des Gemenges vor dem Zusatz des Emulsins bestimmt hat. Auch wenn man diesen Wert nicht kennt, kann man die Bestimmung des nach der Emulsinbehandlung vorhandenen Zuckers zu vergleichenden Untersuchungen benutzen. Die Einzelheiten des Verfahrens werden bei Extrakt I angegeben.

Wir haben des weiteren noch einige Versuche angestellt, um in Erfahrung zu bringen, inwieweit der Gehalt der fertigen Extrakte an Rohrzucker und Gentianose durch unsere drei Verfahren beeinflußt wird. Da beide Zuckerarten durch Invertin gespalten werden, so konnten wir uns zu diesem Teil der Untersuchung des ersten Teiles der Bourquelot'schen biochemischen Methode bedienen. Von der Verwirklichung des naheliegenden Gedankens, deren zweiten Teil unter Verwendung von Emulsin zur Bestimmung der Glykoside heranzuziehen, wurde abgesehen, weil auch die Gentiobiose durch Emulsin gespalten wird.

Enzian-Extrakt I.

Darstellung nach dem D. A.-B. IV. Aus 40 g Wurzel wurden 12 g = 30% Extrakt erhalten, die mit Thymolwasser zur Ausführung der folgenden Untersuchungen zu 200 ccm Flüssigkeit gelöst wurden.

A. Zuckerbestimmung. 100 ccm Extraktlösung wurden mit 1,0 g Invertin versetzt und zugleich mit 50 ccm derselben, aber ohne Invertin gebliebenen, Flüssigkeit (Kontroll-

flüssigkeit) so lange bei 25—30° im Thermostaten belassen, bis die Invertierung vollständig war, d. h. bis 24 stündige Einwirkung einer neuen Menge Invertin keine weitere Bildung von reduzierendem Zucker hervorrief, was durch Zuckerbestimmung nach Allihn ermittelt wurde. Dann wurde nach derselben Methode der Zuckergehalt der beiden Flüssigkeiten ermittelt, indem das bei einer Kochdauer von zwei Minuten zur Abscheidung gebrachte Cu_2O als Cu zur Wägung gebracht wurde.

1. Je 10 ccm der Kontrollflüssigkeit = 2 g Wurzel ergaben:
   a) 0,4759 g = 23,8 % Cu
   b) 0,4778 g = 23,89% Cu
   im Mittel = 23,85% Cu
2. Je 10 ccm der mit Invertin versetzten Flüssigkeit ergaben:
   a) 0,5748 g = 28,74% Cu
   b) 0,5760 g = 28,80% Cu
   im Mittel = 28,77% Cu

Durch die Invertinbehandlung ist somit eine Zunahme des reduzierenden Zuckers eingetreten. Es muß also noch Rohrzucker oder Gentianose vorhanden gewesen sein.

B. Glykosidbestimmung. Je 20 ccm der mit Invertin vorbehandelten Extraktlösung (entsprechend 4 g Wurzel) wurden im Vakuum zur vorschriftsmäßigen Konsistenz gebracht und das Extrakt in demselben Kolben, in dem das Eindampfen vorgenommen wurde, während einer Stunde mit 50 g wassergesättigtem Essigäther am Rückflußkühler ausgekocht. Das Lösungsmittel wurde aus tariertem Kolben abdestilliert, der Rückstand bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen.

1. Essigätherrückstand = 0,0808
   dazu $^1/_{10}$ (s. oben) 0,00808
   0,0889 = 2,22% Glykoside (auf die Wurzel berechnet)
2. Essigätherrückstand = 0,0790
   dazu $^1/_{10}$ (s. oben) 0,0079
   0,0869 = 2,17% Glykoside
   im Mittel = 2,2%

Die Rückstände 1 und 2 wurden wieder in je 20 g Wasser gelöst und mit je 0,1 g Emulsin einige Tage bei 30—35° belassen. In den Filtraten wurde dann wieder der Zucker nach Allihn bestimmt.

Rückstand 1 ergab 0,0349 g = 43,19% Cu
Rückstand 2 ergab 0,0341 g = 43,16% Cu
im Mittel = 43,18% Cu

Enzian-Extrakt II.

Droge mit siedendem Weingeist vorbehandelt. Aus 40 g Wurzel wurden 12,5 g = 31,25% Extrakt erhalten, das wie I aufgelöst und weiter behandelt wurde.

A. Zuckerbestimmung.

1. Je 10 ccm Kontrollflüssigkeit (= 2 g Wurzel ergaben):
   a) 0,3344 g = 16,72% Cu
   b) 0,3361 g = 16,81% Cu
   im Mittel = 16,77% Cu
2. Je 10 ccm der mit Invertin versetzten Flüssigkeit ergaben:
   a) 0,4911 g = 24,56% Cu
   b) 0,4933 g = 24,67% Cu
   im Mittel = 24,62% Cu

B. Glykosidbestimmung.

Je 20 ccm Extraktlösung (= 4 g Wurzel) ergaben:

1. Essigätherrückstand = 0,0850 g
   dazu $^1/_{10}$ 0,0085 g
   0,0935 g = 2,34% Glykoside (auf die Wurzel berechnet)
2. Essigätherrückstand = 0,0882 g
   dazu $^1/_{10}$ 0,00882 g
   0,0970 g = 2,42% Glykoside
   im Mittel = 2,38% Glykoside

Rückstand 1 ergab 0,0485 g = 57,06% Cu
Rückstand 2 ergab 0,0513 g = 58,16% Cu
im Mittel = 57,61% Cu

Enzian-Extrakt III.

Droge mit siedendem Weingeist und Calciumkarbonat vorbehandelt. Ausbeute aus 40 g Droge 16 g = 40% Extrakt, das im Gegensatz zu I und II in Wasser völlig klar löslich war.

A. Zuckerbestimmung.

1. Je 10 ccm Kontrollflüssigkeit (= 2 g Wurzel) ergaben:
   a) 0,4627 g = 23,14% Cu
   b) 0,4606 g = 23,03% Cu
   im Mittel = 23,09% Cu
2. Je 10 ccm der mit Invertin versetzten Flüssigkeit ergaben:
   a) 0,6269 g = 31,35% Cu
   b) 0,6275 g = 31,38% Cu
   im Mittel = 31,37% Cu

B. Glykosidbestimmung.

Je 20 ccm Extraktlösung (= 4 g Wurzel) ergaben:

1. Essigätherrückstand = 0,1037 g
   dazu $^1/_{10}$ 0,0104 g
   0,1141 g = 2,85% Glykoside (auf die Wurzel berechnet)
2. Essigätherrückstand = 0,0983 g
   dazu $^1/_{10}$ 0,0098 g
   0,1081 g = 2,70% Glykoside
   im Mittel = 2,78% Glykoside

Rückstand 1 ergab 0,063 g = 60,75% Cu
Rückstand 2 ergab 0,0622 g = 63,27% Cu
im Mittel = 62,01% Cu

Die Resultate sind in den folgenden Tabellen nochmals zusammengestellt. Tabelle I gibt die Resultate der Zuckerbestimmungen wieder. Die Zahlen stellen die Kupfermengen dar, welche durch die Einwirkung der aus 100 g Wurzel extrahierten Zucker vor und nach der Behandlung mit Invertin reduziert wurden.

In Tabelle II bedeuten die Zahlen der ersten Kolumne die Glykosidmengen, die aus 100 g Wurzel in die daraus nach den verschiedenen Verfahren hergestellten Extrakte übergegangen sind. Die Zahlen der zweiten Kolumne stellen die Kupfermengen dar, welche durch die Einwirkung des in 100 g Essigätherrückstand nach der Emulsinbehandlung vorhandenen Zuckers reduziert wurden.

Tabelle I.

Zuckerbestimmung.

	a) Ohne Invertin	b) Mit Invertin	b—a
	Cu	Cu	
Extrakt I	23,85%	28,77%	4,92
Extrakt II[1])	16,77%	24,62%	7,85
Extrakt III	23,09%	31,37%	8,28

Aus Tabelle I geht hervor, daß in allen Extrakten neben den Monosacchariden höhere Zucker vorhanden sind. Ihre Erhaltung wird durch die Vorbehandlung mit Weingeist und die Anwesenheit von Calciumkarbonat begünstigt.

[1]) Für die auffallende Erscheinung, daß der Zuckergehalt des Extraktes II niedriger ist als der der anderen, haben wir keine hinreichend begründete Erklärung.

Tabelle II.
Glykosidbestimmung.

	Glykoside	Cu
Extrakt I	2,2%	43,18%
Extrakt II	2,38%	57,61%
Extrakt III	2,78%	62,01%

Beide Kolumnen der Tabelle II zeigen anscheinend, daß die in die Extrakte übergehende Glykosidmenge in der Reihenfolge I—III wächst. Das offizinelle Extrakt weist demgemäß am wenigsten Glykoside auf. Sowohl der Zusatz von Calciumkarbonat als die Behandlung mit Weingeist wirken günstig, beides zusammen am günstigsten. Damit darf als bewiesen betrachtet werden, daß sowohl die Säuren als die Fermente der Enzianwurzel die Glykoside während der Darstellung zersetzen. Falls das Arzneibuch am wässerigen Extrakt festhält, so ist eine Abänderung der bestehenden Vorschrift nach Verfahren III zu empfehlen. Es ist indes darauf aufmerksam zu machen, daß das von Tanret aus frischer Wurzel dargestellte weingeistige Extrakt beträchtlich mehr, nämlich nahezu 20% Glykoside, enthielt. Doch wäre noch zu versuchen, ob nicht ein nach Verfahren III aus der frischen Wurzel bereitetes wässeriges Extrakt nicht ebenso reich an Glykosiden wird als das Tanret'sche Extrakt.

2. Extractum Centaurii.

Bei der Untersuchung dieses Extraktes traten uns mehr Schwierigkeiten entgegen als bei dem vorhergehenden, weil wir über die Bestandteile des Tausendguldenkrautes weit weniger gut unterrichtet sind, als über die der Enzianwurzel. Zum Beispiel ist es bis jetzt noch nicht entschieden, ob wir es im Tausendguldenkraut mit einem oder mehreren Bitterstoffen zu tun haben.

Einen Bitterstoff des Tausendguldenkrautes hat Lendrich[1]) als amorphe, leicht in Weingeist und heißem Wasser lösliche Masse gewonnen, die bei der Hydrolyse sich in Zucker und einen flüchtigen Körper spaltete. Ob dieser Körper mit dem krystallinischen bitteren Glykosid Erytaurin identisch ist, das Hérissey und Bourdier in letzter Zeit isoliert haben[2]), ist vorläufig nicht zu entscheiden. Das Erytaurin ist in Wasser und Weingeist löslich und wird durch Emulsin gespalten.

[1]) Arch. d. Pharm. 1892, S. 38.
[2]) Journ. de pharm. et de chim. 1908, S. 252.

Ein anderer aus Erythraea Centaurium von Méhu dargestellter Körper des Erythrocentaurin[1]) ist kein Bitterstoff und wie es scheint auch kein Glykosid. Es ist in kaltem Wasser und Aether schwer löslich, verhältnismäßig leicht in Weingeist, Benzol und Chloroform.

Auch bei dieser Untersuchung war zu überlegen, ob nicht Bourquelot's biochemisches Verfahren in Anwendung gebracht werden sollte. Wir haben auch hier davon Abstand genommen. Erythraea Centaurium enthält soviel Zucker und so wenig Bitterstoff, daß die durch die Hydrolyse des letzteren eintretenden Veränderungen wahrscheinlich zu gering sind, als daß sie genau festzustellen wären. Auch waren uns die Angaben von Hérissey und Bourdier beim Abschluß unserer Untersuchung noch nicht bekannt. Für die Ausarbeitung einer Methode zur quantitativen Bestimmung des Bitterstoffes standen uns indes die Erfahrungen zur Verfügung, die Herr Robert Reis bei dessen Darstellung im hiesigen pharmazeutischen Institut gemacht hatte. Auf die Angaben, die uns Herr Reis in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt hat, haben wir folgendes Verfahren aufgebaut:

15,0—20,0 g Extrakt wurden unter Zusatz von Calciumkarbonat dreimal eine Stunde lang mit je 50,0 g wassergesättigtem Chloroform am Rückflußkühler ausgekocht. Nach dem Erkalten konnte das Chloroform jedesmal abgegossen werden. Das Chloroform wurde nach der mit Natr. sulfuric. sicc. vorgenommenen Entwässerung abdestilliert und der Rückstand im Wasserbad so lange mit Benzol behandelt, bis dieses sich nicht mehr färbte. Von den filtrierten Benzollösungen wurde das Benzol abdestilliert und der Rückstand mit heißem Wasser aufgenommen. Filtrat und Waschwässer wurden in einem tarierten Schälchen auf dem Wasserbad eingedampft und zuletzt im Thermostaten bei 90—95° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet[2]). Wenn das Verfahren vielleicht auch keine absolut genauen Resultate gibt, so halten wir es doch für vergleichende Versuche brauchbar.

Tausendguldenkraut-Extrakt I.

Dargestellt nach der Vorschrift des Ergänzungsbuches zum Deutschen Arzneibuch. Ausbeute aus 200 g Kraut 77,0 g = 38,5%

[1]) Journ. de pharm. (4), X., S. 454.

[2]) Bei der Konzentrierung der wässerigen Flüssigkeit von Extrakt III traten vor der völligen Entfernung des Wassers Krystalle auf, die später wieder verschwanden.

Extrakt. Davon wurden 15,40 g = 40 g Kraut in der oben geschilderten Weise behandelt.

Erhalten wurden:

a) 0,1760 g = 0,44%
b) 0,1887 g = 0,47%
im Mittel = 0,46% Bitterstoff (des Krautes)

Tausendguldenkraut-Extrakt II.

Darstellung unter Anwendung von Calciumkarbonat sonst wie I. Ausbeute: Aus 200 g Kraut 65,0 g = 32,5% Extrakt.

a) 17,0987 g Extrakt = 52,61 g Kraut ergaben 0,2547 g = 0,48% Bitterstoff

b) 14,6225 g Extrakt = 44,99 g Kraut ergaben 0,2531 g = 0,56% Bitterstoff,

im Mittel = 0,52% Bitterstoff (auf das Kraut berechnet).

Tausendguldenkraut-Extrakt III.

Droge mit Weingeist und Calciumkarbonat vorbehandelt. Ausbeute: Aus 200 g Kraut 79,5 g = 39,75% Extrakt.

a) 17,98 g Extrakt = 45,23 g Kraut ergaben 0,1127 g = 0,25% Bitterstoff

b) 17,6933 g Extrakt = 44,51 g Kraut ergaben 0,0896 g = 0,20% Bitterstoff,

im Mittel = 0,23% Bitterstoff (auf das Kraut berechnet).

Aus je 100 g Kraut gingen demnach in die nach den verschiedenen Verfahren behandelten Extrakte folgende Mengen Bitterstoff über:

In Extrakt I: 0,46 g Bitterstoff
„ „ II: 0,52 g „
„ „ III: 0,23 g „

Die Zahlen zeigen, daß der Einfluß des Calciumkarbonats auf den Glykosidgehalt des Tausendguldenkrautes, wenn überhaupt vorhanden, praktisch zu vernachlässigen ist. Die Vorbehandlung mit Weingeist wirkt (Extrakt III) auffallenderweise sogar schädlich. Worauf diese Wirkung zurückzuführen ist, läßt sich auf Grund des bisher Bekannten nicht angeben.

Die Anthraglykoside enthaltenden Extrakte.

Frangula, Sagrada und Rhabarber haben bekanntlich die gemeinsame Eigenschaft, Anthraglykoside zu enthalten, wie Tschirch die Glykoside genannt hat, unter deren Spaltungsprodukten Oxymethylanthrachinone sind. Die abführende Wirkung der genannten Drogen und damit auch der aus ihnen dargestellten

Extrakte beruht nach Tschirch in erster Linie auf den Anthraglykosiden; daneben kommen auch die freien Anthrachinonderivate in Betracht. Wenn außerdem in dieser Gruppe von Drogen und Präparaten auch noch der eine oder andere abführende Körper vorkommen mag, so kann man sich doch vorläufig damit begnügen, für ihre Wertbestimmung den Gehalt an freien und gebundenen Oxymethylanthrachinonen zu bestimmen. Da die Anthraglykoside (wenigstens die primären) im Gegensatze zu den freien Oxymethylanthrachinonen nicht in Aether löslich sind, so kann man zunächst letztere mit Aether extrahieren; wenn man dann hydrolysiert und wieder mit Aether extrahiert, so kann man den Betrag an gebunden gewesenen Oxymethylanthrachinonen erfahren. Man kann auch den Gehalt an gebundenem Oxymethylanthrachinon aus der Differenz von freiem und gesamtem berechnen. Letzteres erhält man, wenn man das Ausgangsmaterial hydrolysiert und dann mit Aether extrahiert. Da dieses Verfahren das experimentell einfachere ist, so ist es zu den nachfolgenden Bestimmungen angewendet worden.

Für die Bestimmung der Oxymethylanthrachinone stehen uns mehrere Verfahren zur Verfügung, von denen hier nur die von Tschirch, Aweng und Warin erwähnt sein mögen. Wir haben unsere Bestimmungen nach letzterer Methode ausgeführt. Warin[1]) ging davon aus, daß man, weil Rot und Grün Komplementärfarben sind, die rote Farbe einer alkalischen Emodinlösung durch die grüne Farbe einer Lösung des Nickelchlorürs „neutralisieren" könne. Als Vergleichsflüssigkeit verwendet er eine Lösung, die 1 g Nickel, als Chlorür in Lösung gebracht, in 100 ccm enthält. Diese Flüssigkeit ist unter den Warin'schen Versuchsbedingungen einer alkalischen Emodinlösung äquivalent, die 1 mg Emodin in 100 ccm enthält.

Zur Ausführung der Bestimmung benutzt man zwei kalibrierte Röhren von genau gleichem Durchmesser, die man hintereinander vor einem weißen Hintergrund aufstellt und seitlich durch schwarzes Papier deckt. In die eine Röhre wird die Nickel-, in die andere die Emodinlösung eingefüllt und letztere so lange mit Wasser verdünnt, bis der Hintergrund weiß oder wenigstens weder grün noch rot erscheint. Dieser Punkt ist nach Warin erreicht, wenn die Emodinlösung 1 mg Emodin in 100 ccm enthält. Kennt man das Volum der ursprünglich vorhandenen Emodinlösung und die Menge Wasser, die zur Verdünnung bis zur Erreichung des Neutralisations-

[1]) Journ. de pharm. et de chim. XXI. (1905), S. 253.

punktes nötig war, so kann man den Emodingehalt der unverdünnten Lösung berechnen. Bei Drogen, die neben Emodin noch andere Oxymethylanthrachinone enthalten, muß der gesamte Gehalt an Oxymethylanthrachinonen als Emodin berechnet werden.

Die Warin'sche Methode ist zunächst für Frangula ausgearbeitet worden; man kann sie indes auch für Sagrada und Rhabarber benutzen. Bei den beiden letzteren erscheint allerdings der Hintergrund im Neutralisationspunkt nicht weiß, sondern gelblich; doch ist trotzdem bei einiger Uebung das Fehlen roter oder grüner Töne zu erkennen.

3. Extractum Frangulae.

Die Faulbaumrinde kann in phytochemischer Hinsicht noch nicht als hinreichend erforscht gelten. Von ihren Bestandteilen seien genannt:

A. Freie Oxymethylanthrachinone. Emodin, Chrysophanol[1]).

B. Glykoside. Schwabe's Frangulin[2]). Fast unlöslich in Wasser und Aether. Gibt bei der Hydrolyse Emodin:

$$\underset{\text{Frangulin}}{C_{21}H_{20}O_9} + H_2O = \underset{\text{Emodin}}{C_{15}H_{10}O_5} + \underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{12}O_5}$$

Awengs primäre und sekundäre Glykoside[3]). Die ersteren lösen sich in Wasser leicht, dagegen, wie uns Herr Dr. Aweng-Barr gütigst mitteilte, nicht oder nur wenig in Aether. Die in Wasser schwer löslichen sekundären Anthraglykoside sind nach Aweng in Aether löslich.

Ueber ein anderes Glykosid, dessen Darstellung sich die Gesellschaft für chemische Industrie in Basel hat neuerdings patentieren lassen[4]), ist noch wenig bekannt.

Die quantitativen Bestimmungen wurden in folgender Weise ausgeführt.

Das aus 100 g Rinde gewonnene Extrakt wurde mit 30% igem Weingeist zu 200 ccm gelöst. 5 ccm der wohlumgeschüttelten Lösung (= 2,5 g Rinde) wurden nach Verdünnung mit 30% igem Weingeist mit Aether im Perforationsapparat erschöpft. Die ätherische Flüssigkeit wurde mehrmals mit 5% iger Kalilauge ausgeschüttelt, bis diese sich nicht mehr rot färbte. Die alkalische

[1]) Vergl. Tschirch und Pool, Arch. d. Pharm. 246 (1908), S. 317.

[2]) Arch. d. Pharm. 226 (1888), S. 569.

[3]) Journ. d. Pharm. von Els.-Lothr. 1897, S. 1.

[4]) Pharmac. Journal 1908 (29. VIII. 08).

Flüssigkeit wurde dann mit Wasser auf 100 ccm ergänzt. Mit ihr wurde die Bestimmung nach Warin ausgeführt, aus der der Gehalt an freien Oxymethylanthrachinonen[1]) berechnet werden konnte.

Weitere 5 ccm der Extraktlösung wurden bei Gegenwart von 5% Schwefelsäure zur Hydrolyse zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit mit Aether perforiert und wie oben weiter behandelt. Auf diese Weise wurde der Gesamtgehalt an Oxymethylanthrachinonen ermittelt.

Frangula-Extrakt I.

Darstellung nach der Vorschrift des Ergänzungsbuches zum Deutschen Arzneibuch. Aus 100 g Rinde wurden 20 g Extrakt erhalten.

Je 5 ccm Extraktlösung ergaben:

A. Freie Oxymethylanthrachinone.

a) 0,0112 g = 0,45%
b) 0,0116 g = 0,46%
im Mittel = 0,46% (der Rinde).

B. Gesamte Oxymethylanthrachinone.

a) 0,0524 g = 2,10%
b) 0,0528 g = 2,11%
im Mittel = 2,11% (der Rinde).

Die Differenz von A und B ergibt als Gehalt an gebundenen Oxymethylanthrachinonen 1,65%.

Frangula-Extrakt II.

Dargestellt wie I. nur unter Zusatz von Calciumkarbonat Ausbeute: Aus 100 g Rinde 19,5 g Extrakt.

Je 5 ccm Extraktlösung ergaben:

A. Freie Oxymethylanthrachinone.

a) 0,0118 g = 0,47%
b) 0,0121 g = 0,48%
im Mittel = 0,48% (der Rinde).

B. Gesamte Oxymethylanthrachinone.

a) 0,0558 g = 2,23%
b) 0,0544 g = 2,18%
im Mittel = 2,21% (der Rinde).

Demnach Gehalt an gebundenen Oxymethylanthrachinonen 1,73%.

---

[1]) Trotzdem auch die sekundären Glykoside mit in den Aether übergehen, so sei doch der Einfachheit halber nur von den freien Oxymethylanthrachinonen die Rede.

Frangula-Extrakt III.

Darstellung wie bei I, doch Vorbehandlung der Rinde mit siedendem Weingeist und Zusatz von Calciumkarbonat. Ausbeute: Aus 100 g Rinde 22 g Extrakt.

Je 5 ccm Extraktlösung ergaben:

A. Freie Oxymethylanthrachinone.

a) 0,0113 g = 0,45%
b) 0,0111 g = 0,44%
im Mittel = 0,45% (der Rinde).

B. Gesamte Oxymethylanthrachinone.

a) 0,0578 g = 2,31%
b) 0,0586 g = 2,34%
im Mittel = 2,33% (der Rinde).

Demnach Gehalt an gebundenem Oxymethylanthrachinon 1,88%.

Die Resultate seien wieder tabellarisch wiedergegeben, wobei nochmals darauf aufmerksam gemacht sei, daß sich die Zahlen auf die Rinde und nicht auf das Extrakt beziehen[1]).

Tabelle III.

Bestimmung der Oxymethylanthrachinone.

	Oxymethylanthrachinone		
	frei	gebunden	gesamt
Frangula-Extrakt I	0,46%	1,65%	2,11%
Frangula-Extrakt II	0,48%	1,73%	2,21%
Frangula-Extrakt III	0,45%	1,88%	2,33%

Die Unterschiede sind, wie man sieht, hier ziemlich geringfügig und liegen wohl innerhalb der Versuchsfehler, auch die zwischen II und III. Das ist deshalb auffällig, weil bei Sagrada-Extrakt der Einfluß des siedenden Weingeistes ein beträchtlicher ist. Eine Erklärung des abweichenden Verhaltens der beiden ist vielleicht darin zu suchen, daß die Enzyme der von uns verarbeiteten Frangula-Rinde bereits abgetötet waren.

4. Extractum Cascarae Sagradae.

Ueber die Inhaltsstoffe der Sagradarinde sind wir noch weniger unterrichtet als über die der Frangula. Wir sehen deshalb davon ab, die Resultate der einzelnen zu deren Erforschung aus-

[1]) Die Zahlen bedeuten die Mengen (in Grammen) Oxymethylanthrachinone, bestimmt als Emodin, welche aus je 100 g Droge in die nach den verschiedenen Verfahren dargestellten Extrakte übergegangen sind.

geführten Untersuchungen hier wiederzugeben. Sicher ist, daß sowohl freie Oxymethylanthrachinone wie Emodin und vielleicht auch Chrysophanol darin vorkommen und außerdem Anthraglykoside. Das bei Frangula-Extrakt erwähnte Patent der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel erstreckt sich auch auf Sagrada.

Die Untersuchung wurde genau so ausgeführt wie die des Frangula-Extraktes[1]): die Hydrolyse wurde in einer Flüssigkeit vorgenommen, die 5% Schwefelsäure und 40% Weingeist enthielt.

Sagrada-Extrakt I.

Die Darstellung erfolgte nach der Vorschrift des englischen Arzneibuches: 50,0 g grob gepulverte Sagradarinde wurden mit destilliertem Wasser befeuchtet und nach einigen Stunden in einen Perkolator gepackt. Mit Wasser wird dann bis zur Erschöpfung der Droge perkoliert und die Auszüge in üblicher Weise eingedampft. Die Perkolation wurde so lange fortgesetzt, bis eine mit Schwefelsäure hydrolysierte Probe des Perkolats an Aether kein Oxymethylanthrachinon mehr abgab, was durch Ausschütteln mit Kalilauge leicht festgestellt werden konnte. Ausbeute: 15 g = 30% Extrakt, die mit 30% igem Weingeist zu 100 ccm Flüssigkeit aufgelöst wurden.

Je 5 ccm Extraktlösung (= 2,5 g Rinde) ergaben:

A. Freie Oxymethylanthrachinone.
a) 0,0031 g = 0,12%
b) 0,0031 g = 0,12%
im Mittel = 0,12% (der Rinde).

B. Gesamte Oxymethylanthrachinone.
a) 0,0068 g = 0,27%
b) 0,0065 g = 0,26%
im Mittel = 0,27% (der Rinde).

Demnach gebundene Oxymethylanthrachinone 0,14%.

Sagrada-Extrakt II.

Darstellung wie bei I. Zusatz von Calciumkarbonat. Das Perkolat war im Gegensatz zu dem hellbraunen Auszug von I dunkelbraun gefärbt. Ausbeute: Aus 50 g Rinde 16,0 g = 32% Extrakt, das wie bei I weiter behandelt wurde.

---

[1]) Die in der geschilderten Weise gewonnene alkalische Lösung der Oxymethylanthrachinone ist bei Frangula rein rot, etwa himbeerfarben, bei Sagrada gelblich- oder bräunlichrot. Man kann daran leicht Frangula von Sagrada unterscheiden.

Je 5 ccm Extraktlösung ergaben:

A. Freie Oxymethylanthrachinone.

a) 0,0030 g = 0,12%
b) 0,0029 g = 0,12%
im Mittel = 0,12% (der Rinde).

B. Gesamte Oxymethylanthrachinone.

a) 0,0062 g = 0,25%
b) 0,0065 g = 0,26%
im Mittel = 0,26% (der Rinde).

Demnach gebundene Oxymethylanthrachinone 0,14%.

Sagrada-Extrakt III.

Rinde mit Calciumkarbonat und Weingeist vorbehandelt, sonst wie bei I. Ausbeute: Aus 50 g Rinde 16,7 g Extrakt. Aussehen des Perkolats wie bei II.

Je 5 ccm Extraktlösung ergaben:

A. Freie Oxymethylanthrachinone.

a) 0,0052 g = 0,21%
b) 0,0056 g = 0,22%
im Mittel = 0,22% (der Rinde).

B. Gesamte Oxymethylanthrachinone.

a) 0,0110 g = 0,44%
b) 0,0109 g = 0,44%
im Mittel = 0,44% (der Rinde).

Demnach gebundene Oxymethylanthrachinone 0,22%.

Ordnen wir die Resultate tabellarisch, so erhalten wir[1]):

Tabelle IV.
Bestimmung der Oxymethylanthrachinone.

	Oxymethylantrachinone		
	frei	gebunden	gesamt
Sagrada-Extrakt I	0,12%	0,14%	0,26%
Sagrada-Extrakt II	0,12%	0,14%	0,26%
Sagrada-Extrakt III	0,22%	0,22%	0,44%

Sagrada-Extrakt III ist, wie die Tabelle zeigt, bei weitem reicher an Oxymethylanthrachinonen, sowohl an gebundenen wie an freien, als die beiden anderen; der Zusatz von Calciumkarbonat ist, wie ein Vergleich von I und II zeigt, ohne Einfluß. Die Untersuchung bestätigt weiter die bereits bekannte Tatsache, daß

[1]) Ueber die Bedeutung der Zahlen vergleiche die Anmerkung zu Tabelle III.

Sagradarinde beträchtlich ärmer an Oxymethylanthrachinonen ist, als die Frangularinde, und daß diese demgemäß wirksamer sein muß als jene.

5. Extractum Rhei.

Ueber die Bestandteile des Rhabarbers sind wir durch neuere Untersuchungen, so durch die von Hesse[1]), Tschirch und Heuberger[2]) und besonders die von E. Gilson[3]) vorzüglich unterrichtet. Aweng[4]) hat auch hier auf das Verhandensein von primären und sekundären Glykosiden aufmerksam gemacht, doch erst Gilson hat diese Verhältnisse in weitgehendem Maße aufgeklärt. Von den Bestandteilen des Rhabarbers seien folgende genannt:

A. Glykoside.

α) Anthraglykoside: Gilson's Rheopurgarin. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in verdünntem Weingeist und Gerbstofflösung. Rheopurgarin ist nach Gilson ein Komplex oder eine Verbindung von vier anderen Glykosiden, nämlich von Chrysophanein, Rheochrysin, Emodinglykosid und Rheinglykosid. Ihre Aglykone sind Chrysophansäure (Methyldioxyanthrachinon), Rheochrysidin (Methoxyldioxymethylanthrachinon?), Emodin (Methyltrioxyanthrachinon) und Rheïn.

β) Nichtanthraglykoside: Tannoglykoside (Tschirch und Heuberger), Glukogallin und Tetrarin (Gilson).

B. Oxymethylanthrachinone.

Rhabarberon oder Isoemodin (Hesse). Außerdem dürften die Spaltungsprodukte der oben genannten Anthraglykoside vorkommen.

Zur Untersuchung gingen wir von analytisch gewogenen Mengen des Extraktes aus. Im übrigen verfuhren wir wie in den vorhergehenden Fällen.

Rhabarber-Extrakt I.

Darstellung nach Vorschrift des Deutschen Arzneibuches. Ausbeute: Aus 50 g Rhizom 19,5 = 39% Extrakt.

---

[1]) Liebig's Annalen Bd. 309 (1899), S. 32.

[2]) Arch. d. Pharm. Bd. 240 (1902), S. 596.

[3]) Compt. rend. Bd. 136 (1903), S. 385; Les principes purgatifs de la rhubarbe de Chine (Gent 1905).

[4]) Apotheker-Zeitung 1900, No. 98; 1901, No. 29 und a. a. O.

5,1620 g Extrakt wurden mit 40%igem Weingeist zu 50 ccm Flüssigkeit gelöst.

Je 5 ccm Extraktlösung = 1,3236 g Rhizom ergaben:

A. Freie Oxymethylanthrachinone.
a) 0,0091 g = 0,69%
b) 0,0087 g = 0,66%
im Mittel = 0,68% (des Rhizoms).

B. Gesamte Oxymethylanthrachinone.
a) 0,0155 g = 1,17%
b) 0,0154 g = 1,16%
im Mittel = 1,17% (des Rhizoms).

Demnach gebundene Oxymethylanthrachinone 0,49%.

Außerdem wurde noch mit 0,5525 g Extrakt = 1,4154 g Rhizom eine Gesamtbestimmung der Oxymethylanthrachinone vorgenommen. Erhalten wurden 0,0152 g = 1,07% (des Rhizoms).

Rhabarber-Extrakt II.

Unter Zusatz von Calciumkarbonat hergestellt, sonst wie I. Ausbeute: Aus 50 g Droge 21,6 g = 43,2% Extrakt.

Hiervon wurden 10,6574 g mit 40%igem Weingeist zu 100 ccm Flüssigkeit aufgelöst.

Je 5 ccm dieser Lösung = 1,2336 g Rhizom ergaben:

A. Freie Oxymethylanthrachinone.
a) 0,0104 g = 0,84%
b) 0,0093 g = 0,75%
im Mittel = 0,80% (des Rhizoms).

B. Gesamte Oxymethylanthrachinone.
a) 0,0154 g = 1,25%
b) 0,0156 g = 1,26%
im Mittel = 1,26% (des Rhizoms).

Demnach gebundene Oxymethylanthrachinone 0,46%.

Rhabarber-Extrakt III.

Droge mit Weingeist und Calciumkarbonat vorbehandelt, sonst wie I. Ausbeute: Aus 50 g Droge 22,5 g = 45% Extrakt.

Hiervon wurden 10,7193 g wie oben aufgelöst.

Je 5 ccm Extraktlösung = 1,1911 g Rhizom ergaben:

A. Freie Oxymethylanthrachinone.
a) 0,0088 g = 0,74%
b) 0,0088 g = 0,74%
im Mittel = 0,74% (des Rhizoms).

B. Gesamte Oxymethylanthrachinone.

a) 0,0342 g = 2,87%
b) 0,0338 g = 2,84%
c) 0,0324 g = 2,72%
im Mittel = 2,81% (des Rhizoms).

Demnach gebundene Oxymethylanthrachinone 2,07 %.

Außerdem wurden noch mit 0,6661 g Extrakt = 1,48 g Rhizom eine Gesamtbestimmung der Oxymethylanthrachinone vorgenommen. Erhalten wurden 0,0358 g = 2,42% (des Rhizoms).

Tabelle V[1]).

Bestimmung der Oxymethylanthrachinone.

	Oxymethylanthrachinone		
	frei	gebunden	gesamt
Rhabarber-Extrakt I	0,68%	0,49%	1,17%
Rhabarber-Extrakt II	0,80%	0,46%	1,26%
Rhabarber-Extrakt III	0,74%	2,07%	2,81%

Während Verfahren I und II sich nach der Tabelle als ungefähr gleichwertig erwiesen, ist die Wirkung des Verfahrens III eine geradezu überraschende. Es bringt mehr als das doppelte Gesamtanthrachinon in das Extrakt als die beiden anderen Verfahren, und in gebundenem Zustande ist über viermal mehr zugegen als in den anderen. Diese Wirkung ist ausschließlich der Vorbehandlung mit Weingeist zuzuschreiben: ein Vergleich von I und II zeigt, daß der Zusatz von Calciumkarbonat ohne Einfluß ist. Um uns davon zu überzeugen, daß die erhaltenen Resultate nicht zufällige waren, haben wir noch eine Serie von Extrakten aus einem anderen Rhabarber hergestellt und in ihnen den Gesamtgehalt an Oxymethylanthrachinonen bestimmt.

Rhabarber-Extrakt Ia.

Darstellung wie I. Ausbeute: Aus 20 g Rhabarber 8,4 g = 42% Extrakt. Das Ganze wurde mit 40%igem Weingeist zu 100 ccm Flüssigkeit aufgelöst.

Je 5 ccm Extraktlösung = 1,0 g Rhizom ergaben an Gesamt-Oxymethylanthrachinonen:

a) 0,0150 g = 1,50%
b) 0,0161 g = 1,61%
im Mittel = 1,50% (des Rhizoms) Gesamtgehalt an Oxymethylanthrachinonen.

[1]) Ueber die Bedeutung der in der Tabelle wiedergegebenen Zahlen vergleiche Anmerkung zu Tabelle III.

Rhabarber-Extrakt IIa.

Rhabarber mit Weingeist vorbehandelt, sonst wie I. Die Auszüge waren, ebenso wie die des folgenden, sehr leicht zu filtrieren im Gegensatz zu denen von Ia. Ausbeute: Aus 20 g Rhabarber 8,7 g = 43,5% Extrakt. Weitere Behandlung wie bei Ia.

Je 5 ccm Lösung = 1 g Rhizom ergaben an Gesamt-Oxymethylanthrachinon:

a) 0,0278 g = 2,78%
b) 0,0278 g = 2,78%
im Mittel = 2,78% (des Rhizoms) Gesamtgehalt an Oxymethylanthrachinonen.

Rhabarber-Extrakt IIIa.

Darstellung wie bei III. Ausbeute: Aus 20 g Rhabarber 8,7 g = 43,5% Extrakt. Weitere Behandlung wie bei den vorhergehenden.

Je 5 ccm Lösung = 1 g Rhizom ergaben an Gesamt-Oxymethylanthrachinon:

a) 0,0268 g = 2,68%
b) 0,0280 g = 2,80%
im Mittel = 2,74% (des Rhizoms) Gesamtgehalt an Oxymethylanthrachinon.

Aus je 100 g Rhabarber sind somit folgende Mengen (in Grammen) an Oxymethylanthrachinonen in die Extrakte Ia bis IIIa übergegangen.

In Extrakt Ia: 1,56%
„ „ IIa: 2,78%
„ „ IIIa: 2,74%.

Die Resultate zeigen, daß die Extrakte IIa und IIIa, zu denen mit Weingeist vorbehandelter Rhabarber verwendet wurde, beträchtlich mehr Oxymethylanthrachinone enthalten als Extrakt I. Auch hier hat der Zusatz von Calciumkarbonat keinen Einfluß auf die Ergebnisse gehabt. Die oben gezogenen Schlußfolgerungen werden dadurch bestätigt.

Zusammenfassung.

Unsere Untersuchung bezweckte die Beantwortung folgender Fragen:

1. Können Glykoside während der nach den üblichen Methoden erfolgenden Extraktdarstellung zersetzt werden?

2. Kann eine solche Zersetzung vermieden werden, wenn man die Drogen mit siedendem Weingeist und Calciumkarbonat vorbehandelt oder wenn man wenigstens dem Extraktionsmittel Calciumkarbonat hinzufügt?

Dabei wurde vorausgesetzt, daß Veränderungen, welche durch Calciumkarbonat verhindert werden, auf Rechnung sauer reagierender Pflanzenstoffe, besonders Säuren, zu setzen sind, und daß der siedende Weingeist Enzyme tötet.

Das Ergebnis war folgendes:

1. Frage 1 ist zu bejahen.

2. Die Vorbehandlung mit Weingeist erwies sich nur bei Extr. Centaurii als schädlich; als wertlos bei Extr. Frangulae; als nützlich bei Extr. Gentianae, Sagradae und in besonders hohem Maße bei Extr. Rhei.

Das Calciumkarbonat hat einen nennenswerten glykosidschützenden Einfluß in keinem der untersuchten Fälle ausgeübt. Geschadet hat es in keinem Falle. Da es außerdem ein sehr billiger Stoff ist, so ist gegen seine Benutzung zur Bereitung glykosidhaltiger Extrakte nichts einzuwenden.

3. Für die Darstellung von Extr. Gentianae, Sagradae und Rhei ist die Vorbehandlung der Drogen mit siedendem Weingeist zu empfehlen.

Mitteilungen aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Strassburg i. E.

Vorläufige Untersuchungen über die Zusammensetzung der Amapamilch.

Von A. Rathje.

(Eingegangen den 25. X. 1908.)

Die Amapamilch ist ein von den südamerikanischen Indianern des Amazonengebietes hochgeschätztes Heilmittel gegen Schwindsucht. Sie ist die Pflanzenmilch einer in Brasilien heimischen Apocynee, wahrscheinlich einer noch nicht genauer bestimmten Spezies des Genus Hancornia.

Die zur Untersuchung vorliegende Milch war mir durch Vermittelung meines Lehrers, Herrn Professor Dr. Ed. Schaer, seitens der Direktion des „Museu Goeldi" in Pará (Brasilien) in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt.

Meine Aufmerksamkeit richtete sich zunächst auf die Ausmittelung einer spezifisch wirksamen Substanz, deren Anwesenheit die weit verbreitete Anwendung der Milch als Heilmittel als ziemlich wahrscheinlich erscheinen ließ.

Das spezifische Gewicht der Milch wurde mit dem Pyknometer ermittelt und betrug 1.0304. Die Reaktion war sauer und der Geschmack stark sauer.

Zur Untersuchung auf Glykoside und Alkaloide wurde die Milch zunächst folgender Behandlung unterworfen:

1. Ausschütteln der sauren Flüssigkeit mit Petroläther.
2. Behandeln des Rückstandes bis zur Erschöpfung mit Aether.
3. Weiteres Behandeln mit Chloroform bis zur Erschöpfung.
4. Alkalischmachen der sauren Flüssigkeit mit Natronlauge.
5. Ausschütteln mit Chloroform.
6. Ausschütteln mit Aether nach Verdampfung des Chloroforms.
7. Ansäuern mit Essigsäure, Alkalischmachen mit Ammoniak.
8. Ausschütteln mit Chloroform.
9. Ausschütteln mit warmem Amylalkohol.
10. Behandeln mit Bleisalzen.

Die nach dem Verdampfen der Lösungsmittel erhaltenen, zum Teil sehr bedeutenden Rückstände, sowie die verschiedenen Bleisalzniederschläge wurden nun in geeigneter Weise mit Alkohol und Wasser weiter behandelt.

Ein zweites Mal wurde die Milch turbiniert. Dabei ergab sich die auffällige Erscheinung, daß die Milch nach kurzer Zeit zu einer halbfesten körnigen Masse erstarrte, die mit Wasser ausgewaschen werden konnte. Die Masse wurde nach dem ersten Auswaschen noch einmal mit mit Salzsäure angesäuertem Wasser durchgerührt und wieder bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen. Die Waschwässer wurden vereinigt und nach vorsichtigem Eindunsten ebenfalls obigen Operationen unterworfen.

Zum Nachweis der Glykoside wurde hauptsächlich Fehling'sche Lösung, zum Nachweis der Alkaloide wurden folgende allgemeine Reagentien verwandt: 1. Jodjodkalium. 2. Rubidiumquecksilberjodid. 3. Kaliumwismutjodid. 4. Phosphormolybdänsäure. 5. Phosphorwolframsäure. 6. Kaliumquecksilberjodid, 7. Goldchlorid, 8. Gerbsäure.

Ich möchte es hier unterlassen, eine genaue Beschreibung aller diesbezüglichen Arbeiten und Experimente zu geben, sondern will nur gleich anführen, daß diese Untersuchung ergebnislos verlief. Es konnte weder ein Alkaloid noch ein Glykosid nachgewiesen werden.

Dagegen konnte im Laufe dieser ersten Untersuchung schon die Anwesenheit von Phytosterin, Pflanzensäuren, Schleimsubstanzen und Zuckerarten festgestellt werden.

Die nun folgende weitere Untersuchung beschränkte sich auf Versuche zur Isolierung und Identifizierung der wachs- und harzartigen Bestandteile der Milch. Eingehendere Mitteilungen über diese Arbeit habe ich in einem Anhange zu meiner Inaugural-dissertation[1]) gemacht, und es sei an dieser Stelle besonders darauf hingewiesen.

Zum Zwecke dieser Untersuchung wurden etwa 2 l Amapamilch turbiniert und die feste weiße Masse mit Chloroform, Aether und endlich mit alkoholhaltigem Aether behandelt. Es ging alles in Lösung bis auf einen kleinen Rückstand, der als Gewebefaser identifiziert werden konnte. Die Auszüge wurden nach dem Verdunsten der Lösungsmittel zunächst wieder vereinigt und einige Tage sich selbst überlassen. Die anfangs klebrige, gelblich weiße Masse wurde bald hart und spröde. Der Bruch hatte muscheliges Gefüge. Bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde die Masse durchsichtig hellgelb und erstarrte erst wieder nach einigen Tagen zu einer festen harten Masse. Der Schmelzpunkt des Rückstandes lag bei 45°.

Bei Bestimmung der Verseifungszahl erhielt ich, je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Werte. So erhielt ich bei der üblichen Anordnung des Versuchs folgende Zahlen:

1. 1,5104 g Substanz gebrauchten zur Verseifung 5,2 ccm ½ Norm.-Kalilauge.

Verseifungszahl: 96,6.

2. 1,5460 g Substanz gebrauchten zur Verseifung 5,3 ccm ½ Norm.-Kalilauge.

Verseifungszahl: 96,3.

Bei Ausführung der Verseifung unter Druck stieg der Verbrauch an KOH bedeutend:

1,2834 g Substanz verbrauchten zur Verseifung 7 ccm ½ Norm.-Kalilauge.

Verseifungszahl: 156,7.

Freie Säuren waren in der Masse wenig vorhanden. In drei übereinstimmenden Versuchen erhielt ich für die Säurezahl den Wert 2,9.

Die Jodzahlbestimmungen wurden mit der Wijs'schen Lösung (Chlorjod) ausgeführt. Eine genaue Jodzahl konnte jedoch nicht festgestellt werden, da die Jodabsorption mit der Dauer der Einwirkung stieg.

[1]) Neuere Untersuchungen der Fette von *Lycopodium*, *Secale cornutum*, *Semen Arecae* und *Semen Aleuritis cordatae*, sowie der brasilianischen Pflanzenmilch Amapa. Inaugural-Dissertation, Straßburg 1908.

Dauer der Einwirkung	Jodzahl
½ Stunde	39,3
2 Stunden	41,1
6 „	43,3
24 „	47,8
48 „	50,8
72 „	53,4

Bei Bestimmung der flüchtigen Säuren erhielt ich für die Reichert-Meißl-Zahl folgende Werte:

1. 5,0034 g Substanz gebrauchten zur Neutralisation der löslichen flüchtigen Fettsäuren 8,50 ccm $^1/_{10}$ Norm.-Kalilauge.

Reichert-Meißl-Zahl 9,35.

2. 4,9873 g Substanz verbrauchten 8,45 ccm $^1/_{10}$ Norm.-Kalilauge.

Reichert-Meißl-Zahl 9,32.

Bei einem blinden Versuch wurden 0,1 ccm $^1/_{10}$ Norm.-Kalilauge verbraucht.

Reichert-Meißl-Zahl 9,2.

Die Menge der unverseifbaren Substanz betrug über 90%.

Glyzerin konnte nicht nachgewiesen werden.

Bei den Versuchen zur Isolierung der einzelnen Bestandteile der Substanz ging ich auf zwei verschiedenen Wegen vor. Einmal wurde die Substanz nacheinander mit verschiedenen Lösungsmitteln (Alkohol verschiedenen Prozentgehalts, Aether und Chloroform) behandelt. Die verschiedenen Auszüge wurden nach dem Verdunsten der Lösungsmittel mehrfach umkrystallisiert, wobei noch eine weitere Trennung erzielt werden konnte. Ich erhielt auf diese Weise zehn verschiedene Krystallisationen von gut ausgeprägtem Schmelzpunkte. Dieselben wurden sodann partiell verseift, wobei die Säuren von den Alkoholen resp. dem Unverseifbaren getrennt werden konnten. Es resultierten so drei verschiedene Säuren mit den Schmelzpunkten: 63—64°, 69—70° und 78—79°.

Von den Säuren erhielt ich jedoch nur so geringe Mengen, daß keine Molekulargewichtsbestimmung vorgenommen werden konnte.

Die unverseifbaren Anteile hatten die Schmelzpunkte: 57—58°, 60—61°, 105°, 120—121°, 127° und 147—148°.

Von diesen Körpern konnten nur zwei genauer identifiziert werden, und zwar der bei 120—121° schmelzende Anteil als Kautschuck und der bei 127° schmelzende als Phytosterin, wenngleich auch der noch höher schmelzende Anteil alle charakteristischen Phytosterinreaktionen zeigte.

Ein zweites Mal wurden die Versuche zur Isolierung der einzelnen Bestandteile nach vorangegangener Verseifung vorgenommen. Die Verseifung erfolgte in einer Druckflasche, da, wie

schon festgestellt, die Verseifung dadurch quantitativer vor sich geht. Es scheint aber, daß die Verseifung unter Druck auch eine teilweise Veränderung des Unverseifbaren bewirkt, denn es gelang mir nicht aus dem erhaltenen Unverseifbaren Körper mit so niedrigem Schmelzpunkte zu isolieren, wie bei der gewöhnlichen Verseifung. Ebensowenig gelang es mir Phytosterin von bekanntem Schmelzpunkt abzuscheiden, obgleich ich zum Teil sehr schön krystallisierte Körper erhielt, die mehr oder minder alle Phytosterin- resp. Cholesterinreaktionen gaben.

Die Trennung der Säuren versuchte ich durch fraktionierte Fällung mit Baryumacetat, die Trennung des Unverseifbaren durch fraktionierte Krystallisation. Durch Acetylierung konnte ich eine Trennung der Kohlenwasserstoffe von den Alkoholen herbeiführen.

Ich erhielt so vier verschiedene Kohlenwasserstoffe resp. Kohlenwasserstoffabkömmlinge von den Schmelzpunkten: 120° bis 121°, 196—197°, 200—201° und 205—206°.

Es ist wohl als wahrscheinlich anzunehmen, daß es sich hier nur um Kautschuk und dessen Oxydationsprodukte handelt.

Ueberdies wurde noch eine Bestimmung der flüchtigen Säuren vorgenommen. Bei der Destillation ging ein wenig einer festen, weißen Säure über vom Schmp. 53—54°. Die Trennung der flüchtigen Säuren wurde nach Liebig ausgeführt, und es konnten so vier verschiedene Säuren isoliert und mit ziemlicher Sicherheit identifiziert werden. Die Säuren waren: Buttersäure, Propionsäure, Essigsäure und Ameisensäure.

Nach den vorliegenden Versuchen setzt sich die Milch zusammen aus:

Nicht isolierten Pflanzensäuren,
Schleimsubstanzen,
Zuckerarten,
Geweberesten,
Wasser.

An Alkohole gebunden oder frei: Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure; ferner

Fettsäuren vom Schmp. 53—54°, 63—64°, 69—70° und 78—79°.

Fettalkoholen, unter diesen

Phytosterin,

Kohlenwasserstoffen resp. Kohlenwasserstoffabkömmlingen vom Schmp. 120—121°, 196—197°, 200—201° und 205° bis 206°.

Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institute der technischen Hochschule zu Braunschweig.

Zu J. Gadamer: Ueber die Isomerie von Ephedrin und Pseudoephedrin.

Von Hermann Emde.

Im letzten Hefte dieses Archivs[1]) entwickelt Herr J. Gadamer die Ansicht, daß bei der Umwandlung von Ephedrin und Pseudoephedrin ineinander (unter dem Einflusse von Salzsäure) dasjenige der beiden asymmetrischen Systeme eine Umlagerung erfahre, welches Alkoholfunktion besitzt, und nicht dasjenige, an dessen asymmetrischem Kohlenstoffatome die Methylimidgruppe eingefügt ist.

Wenn Herr J. Gadamer dabei von der Annahme ausgeht, daß ich in der Abhandlung: „Ephedrin und Pseudoephedrin, ein Fall ungleichhälftiger Asymmetrie"[2]), der Hypothese den Vorzug gäbe, nach welcher das die Stickstoffgruppe führende Kohlenstoffatom racemisiert wird, so möchte ich hier wiederholen, was dort (S. 676) über diesen Punkt ausgeführt wurde:

„..... Deshalb möchte ich es für nicht ausgeschlossen halten, daß sich die Umlagerung unter dem Einflusse von Salzsäure an demjenigen asymmetrischen Kohlenstoffatome vollzieht, an dem die basische Methylimidgruppe sich befindet. Dies ist denn auch der zweite Grund für die Annahme, daß die Konfiguration β stärker dreht als α.

Ich darf jedoch nicht versäumen zu betonen, daß sich die Umwandlung des Ephedrins in Pseudoephedrin und umgekehrt ebensogut durch ein „Umklappen" der Hydroxylgruppe erklären ließe: man müßte dann der Konfiguration α das stärkere Drehungsvermögen zuschreiben."

Ob diese Sätze, und im besonderen die gesperrt gesetzten Ausdrücke, die von J. Gadamer gegebene Deutung gestatten, daß ich mich „für die bisher analogielose Umlagerung" des asymmetrischen Komplexes mit der Aminofunktion „entschieden" (S. 567) hätte, mag dahingestellt sein: jedenfalls

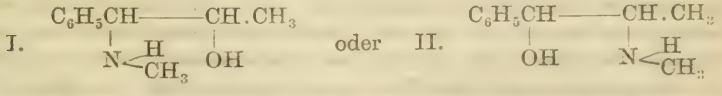
[1]) S. 566—574.

[2]) Dieses Archiv 1907, **245**, 662.

habe ich damit lediglich die Frage, in welchem der beiden asymmetrischen Systeme die Umlagerung stattfindet, als eine offene bezeichnen wollen. Die Anregung, diese Frage vorläufig offen zu lassen und mich nicht einseitig für die Umlagerung des asymmetrischen Systems mit der Aminofunktion zu entscheiden, verdanke ich Herrn Geheimrat E. Schmidt, mit dem ich gerade über diesen Punkt ebenso wie Herr J. Gadamer korrespondiert habe.

Im Anfange seiner Abhandlung sagt nun J. Gadamer auch ganz richtig, ich weise die Möglichkeit nicht von der Hand, daß das Alkohol-Kohlenstoffatom der Racemisierung unter dem Einflusse von Salzsäure anheimfällt, stellt aber dann später (S. 572) die Gadamer'sche Anschauung über die Isomerie von Ephedrin und Pseudoephedrin in scharfen Gegensatz zu der Emde'schen in dem Sinne, als wenn ich schon bestimmt die Alkoholinversion der „α-Konfiguration, die nach Emde nicht umgelagert werden soll" S. 572), als ausgeschlossen oder mindestens höchst unwahrscheinlich hingestellt hätte. Zu erklären, daß dies nicht meine Absicht war, ist der Zweck dieser Zeilen.

Auf den Kern der Frage kann ich leider zurzeit noch nicht eingehen, denn die experimentellen Arbeiten über Ephedrin und Pseudoephedrin, deren ungestörte Vollendung ich nach meiner letzten Abhandlung gesichert glaubte — gerade diese Abhandlung hat Herr J. Gadamer als Ausgangspunkt für seinen Aufsatz genommen —, sind noch nicht soweit vorgeschritten, daß ich mich eine bestimmte Ansicht darüber zu äußern getraute, in welchem der beiden asymmetrischen Systeme sich die gegenseitige Umwandlung von Ephedrin und Pseudoephedrin vollzieht. Vorerst steht ja überhaupt noch die Entscheidung darüber aus, welche der beiden Formeln



dem Ephedrin entspricht. Den Beweis dafür, daß die erste die Konstitution des Ephedrins und des Pseudoephedrins wiedergibt, hoffe ich in Bälde erbringen zu können.

Ueber das Bakankosin, ein durch Emulsin spaltbares Glykosid aus den Samen von Strychnos Vacacoua Baill.

Von E. Bourquelot und H. Hérissey.

(Eingegangen den 24. XI. 1908.)

J. Laurent[1]) hat nach den Methoden, die der eine von uns zum Nachweis des Rohrzuckers und der durch Emulsin spaltbaren Glykoside angegeben hat, Samen von fünf Strychnosarten untersucht und die Anwesenheit von Glykosiden in *Strychnos Vacacoua* Baill., *Strychnos Nux vomica* L. und *Strychnos Ignatii* Berg. festgestellt.

Was die Samen von *Strychnos Vacacoua*[2]) anbetrifft, so war dies Ergebnis besonders interessant, da das Emulsin in einer Lösung

---

[1]) Recherche du saccharose et des glucosides dans quelques graines de la famille des Loganiacées, Journ. de Pharm. et de Chim. [6], XXV., 225—228, 1907.

[2]) In der Arbeit von J. Laurent, wie auch in unseren ersten Mitteilungen über diesen Gegenstand (Journ. d. Pharm. et de Chim. [6], XXV., 417, 1907), wird *Strychnos Vacacoua* Baill. *Strychnos Bakanko* genannt. — Tatsächlich wurden die Samen, die Laurent untersucht hatte, ihm durch Herrn Perrier de la Bathie, der dieselben während seines Aufenthaltes auf Madagaskar gesammelt hatte, als von einer Strychnosart, welche die Eingeborenen „Bakanko" nennen, und die botanisch noch nicht bestimmt war, stammend, übermittelt. Nur hatten wir damals bereits bemerkt, daß „Bakanko" eine gewisse phonetische Aehnlichkeit mit „Vacacoua" hat, einem Namen, den Baillon als eine eigenartige Bezeichnung für einen *Strychnos* benutzte, der ebenso aus Madagaskar stammte — aber von einem mehr nördlichen Teil dieser Insel —, und von dem er nur eine unvollkommene Beschreibung geben konnte, da er keine reifen Früchte zur Verfügung hatte (Bull. soc. Linnéenne 242, 1880). Ende vorigen Jahres haben der Herr Prof. Jumelle und Herr Perrier de la Bathie von neuem den Bakanko untersucht, so daß diese Art jetzt genau bekannt ist. R. Jumelle schrieb uns zur Zeit folgendes darüber:

„Le *Strychnos Bakanko* est le *Str. Vacacoua* Baill. et c'est, en même temps, le *Str. Gerrardi* Br. H. (Bulletin de Kew, 1896) et, très probablement, le *Str. Baroni* Bath. de Madagascar. En tout cas, ce

(1,00 g in 100 ccm) der noch nicht vollständig reifen Samen einen Drehungsumschlag nach rechts von 25° 24′ hervorgerufen hatte (l = 2); diese hohe Zahl zeigte, daß sie eine große Menge Glykosides enthalten. So konnten wir auch hoffen, dieses Glykosid zu isolieren: das ist der Zweck, den wir verfolgten, nachdem Laurent uns erklärt hatte, daß er diese Untersuchungen nicht fortsetzen wollte.

Tatsächlich sind unsere Versuche gelungen: wir haben reine Krystalle eines Glykosides erhalten, das wir Bakankosin genannt haben, in Rücksicht auf den Namen Bakanko, mit dem die Eingeborenen auf Madagaskar die Stammpflanze bezeichnen.

Beschreibung der Früchte und der Samen von Strychnos Vacacoua.

Die reifen Früchte von *Strychnos Vacacoua* sind beinahe rundliche Beeren, von orangegelber Farbe im frischen Zustande. Sie enthalten in der orangegelben Pulpa, die süß schmeckt und eßbar ist, 2—28 Samen. Diese sind von einer häutigen, gelben, zerreibbaren, leicht trennbaren Schale umhüllt; einzelne sind abgerundet, flach auf einer Seite, etwas gewölbt auf der anderen, aber die meisten sind unregelmäßig und erinnern im kleinen an die Samen aus den Ignatiusbohnen; in der Tat haben sie die Größe einer kleinen Nuß; ihr größter Durchmesser ist ungefähr 0,15 m. Sie sind außerordentlich hart und zähe. Wenn man sie im destillierten Wasser aufweichen läßt, so quellen sie langsam auf, werden durchsichtig und lassen sich leicht mit dem Messer schneiden. Die Quellung ist bei gewöhnlicher Temperatur nach 4—5 Tagen vollständig. Der Embryo ist sehr klein, im Vergleich zu der Größe

---

qui est certain, c'est que la plante dont vous avez étudié les graines est l'espèce de Baillon, que j'ai vue dans l'herbier du Muséum, en la comparant avec mes échantillons." Und einige Monate später, veröffentlichte er in Gemeinschaft mit Perrier de la Bathie eine Arbeit, in der er diese Anschauung bestätigte (Notes sur la flore du nord-ouest de Madagascar, Ann. du Musée colonial de Marseille, 15. année, 21. V. 1907).

Anderseits erhielten wir aus Majunga im Jahre 1907, eine beträchtliche Sendung reifer Früchte von *Str. Vacacoua*. Perrier de la Bathie, dem wir sie verdankten, teilte uns mit, was wir später vergleichsweise bestätigen konnten, daß die ersten Samen die Laurent und wir selbst untersucht hatten, und die er auch die Güte gehabt hat uns zu senden, von Früchten, die nicht vollständig reif waren, stammten.

der Samen, die fast vollständig aus einem körnigen Albumen bestehen; dieser Embryo erinnert vollkommen an diejenigen der *Strychnos Nux vomica* und *Strychnos Ignatii*. 100 nicht vollständig reife Samen von denen, die Laurent und wir zu unseren ersten Untersuchungen benutzt haben, wogen, an der Luft getrocknet und von ihrer Schale befreit, 73,5 g, was für jeden einzelnen Samen, im Mittel, 0,735 g ausmacht. 100 reife, lufttrockene Samen von denen, die Perrier de la Bathie uns aus Majunga geschickt hatte, wogen 87,5 g, was für einen einzelnen Samen, im Mittel, 0,875 g ausmacht; jede Schale wog im Mittel 0,195 g.

Nachweis eines durch Emulsin spaltbaren Glykosides in den vollständig reifen Samen.

J. Laurent hatte seine Untersuchungen, wie wir schon oben gesagt haben, mit Samen, die noch nicht ganz reif waren, angestellt, deshalb wollten wir uns überzeugen, ob in den vollständig reifen Samen ein Glykosid noch vorhanden sei; bekanntlich verschwinden oder umwandeln sich ja bei vielen Pflanzen während des Trocknens die wirksamen Bestandteile der Früchte wie der Samen.

Zunächst wiederholten wir mit den reifen Samen unsere Versuche mit Hilfe des Invertins und des Emulsins. 50 g bei 28° getrocknetes Pulver von reifen Samen wurden mit kochendem Alkohol von 90° behandelt, die alkoholische Lösung im luftverdünnten Raume abdestilliert und der Rückstand mit Thymolwasser zu 100 ccm aufgenommen. Die auf diese Weise erhaltene Lösung zeigte eine Linksdrehung (—7° 48′) im 2 dm-Rohr und enthielt 0,727 g reduzierenden Zuckers (auf Glykose berechnet). Die Flüssigkeit wurde dann mit starkem Alkohol getötetem und trockenem Oberhefepulver versetzt (1 g Hefepulver zu 100 ccm Flüssigkeit) und im Trockenschrank bei 28° gestellt.

Nach vier Tagen, nachdem die Wirkung des Invertins beendet war, ergab die polarimetrische Prüfung $\alpha = -8° 24'$ ($l = 2$), während die Menge des reduzierenden Zuckers auf 1,142 g in 100 ccm gestiegen war. Es hatte somit nach der Einwirkung von Invertin eine Neubildung von 0,415 g reduzierenden Zuckers stattgefunden. Dieses entspricht 0,393 g Rohrzucker in 100 ccm der Lösung, d. h. 0,786 g Rohrzucker für 100 g Samen.

Die übrige Flüssigkeit wurde auf 100° gebracht, nach dem Erkalten mit 0,30 g Emulsin versetzt und bei 28° im Trockenschrank stehen gelassen.

Die Beobachtung im Polarimeter ergab folgende Daten:

Dauer der Emulsinwirkung.	Drehung (l = 2).
0	—8° 24′
4 Tage	—6° 58′
14 Tage	—5° 34′
78 Tage	+1° 26′

Aus diesen Versuchen ersieht man, daß die reifen Samen von Bakanko ein durch Emulsin spaltbares Glykosid enthalten, und daß die Hydrolyse dieses Glykosides durch das Ferment sich außerordentlich langsam vollzieht.

Im Laufe der nachstehenden Untersuchungen hat es sich herausgestellt, daß das Glykosid, das wir aus den reifen Samen erhalten haben, identisch mit dem aus den nicht vollständig reifen Samen ist.

Das Bakankosin wird aus diesen beiden Sorten Samen nach demselben Extraktionsverfahren hergestellt.

Darstellung des Bakankosins.

Man kann das Bankakosin auf zwei verschiedene Weisen erhalten; in beiden Fällen verfährt man mit den trockenen Samen, die, befreit von ihrer Schale, halb fein gemahlen und mit Aether erschöpft waren — um die kleine Menge des Fettes, die sie enthalten, zu entfernen —, wie folgt:

I. Das entfettete Pulver wird am Rückflußkühler mit Essigäther (1000 ccm für 100 g Pulver) 30 Minuten lang gekocht. Man filtriert heiß in einem großen Kolben und läßt 24 Stunden stehen. Es setzt sich hierdurch an den Wänden des Kolbens ein leichter, farbloser, krystallinischer Niederschlag ab.

Die Flüssigkeit wird von den Krystallen abgegossen und alsdann von neuem mit dem extrahierten Pulver in Berührung gebracht; man läßt sie noch 30 Minuten lang kochen und filtriert dann heiß in demselben Kolben; diese Operation wird noch zweimal, nach je 24 Stunden Zwischenzeit, wiederholt. Endlich wird der ausgeschiedene Niederschlag sorgfältig abgesaugt und hierauf mit siedendem Alkohol (20 ccm für 100 g ursprüngliches Pulver) am Rückflußkühler aufgenommen. Man filtriert heiß. Es tritt alsdann eine Krystallisation ein, die nach 3—4 Tagen vollständig beendet ist.

Die abgesaugten farblosen Krystalle stellen das Glykosid in verhältnismäßig sehr reinem Zustande dar. Man erhält auf

diese Weise etwa 1 g Krystalle für 100 g Pulver: dieselben werden schließlich sukzessive dreimal aus Alkohol von 95° und endlich aus heißem Wasser (4 ccm für 1 g) umkrystallisiert.

Dieses Verfahren gibt zwar ein sicheres Resultat, jedoch würde man dabei eine ungeheure Menge des Lösungsmittels verbrauchen, wollte man das Pulver vollständig erschöpfen, da das Glykosid außerordentlich schwer löslich in Essigäther ist.

II. Man extrahiert das entfettete Pulver mit heißem Alkohol von 95° am Rückflußkühler.

Die alkoholische Lösung wird bei Gegenwart von etwas Calciumkarbonat unter vermindertem Druck zur Trockne abdestilliert. Man nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtriert und versetzt die Flüssigkeit mit etwas Oberhefe, um den Rohrzucker zu vernichten. Nach 24 Stunden filtriert man von neuem und dampft bis zur Sirupkonsistenz ein; das Bakankosin krystallisiert dann in großen, gefärbten Krystallen aus, die abgesaugt werden und zur weiteren Reinigung, zunächst aus Wasser (4 ccm für 1 g), unter Zusatz von Tierkohle, dann aus Alkohol von 95° (1 ccm für 1 g) und schließlich von neuem aus Wasser umkrystallisiert werden.

Aus Wasser scheidet sich das Bakankosin in großen, schweren Krystallen aus, die an den Wänden des Kolbens anhaften, während es aus heißem Alkohol von 95° (10 ccm für 1 g) in filzigen Nadeln, die die ganze Masse des Lösungsmittels anfüllen, krystallisiert.

Die nachstehenden Eigenschaften beziehen sich auf die aus Wasser erhaltene Verbindung.

Die noch nicht vollständig reifen Samen geben eine größere Ausbeute an Glykosid als die reifen. Als man gleichzeitig nach der Extraktionsmethode mit Alkohol einerseits 760 g entfettetes Pulver reifer Samen und andererseits 550 g entfettetes Pulver nicht vollständig reifer Samen behandelte, ergab sich im ersten Falle 7 g krystallisiertes Rohbakankosin, d. h. eine Ausbeute von 0,92%, wogegen im zweiten Falle 20 g krystallisiertes Rohbakankosin bezw. eine Ausbeute von 3,6% erhalten wurden. Der Gehalt der Samen an Bakankosin nimmt somit mit dem Reifen derselben ab.

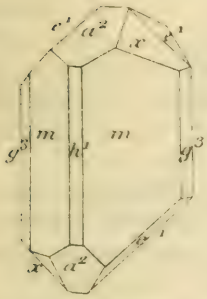
Es soll noch bemerkt werden, daß, wenn man die Drehungen der extraktiven Flüssigkeiten vergleicht, die einerseits aus den grünen und anderseits aus den reifen Samen hergestellt wurden, so geben dieselben, obwohl ihre Drehungen stark voneinander abweichen (nach Laurent —13° 12′ für die grünen und 7° 48′ für die reifen Samen), keinen Aufschluß über die beträchtliche Verschiedenheit, die bei der Ausbeute an Glykosid beobachtet wird. Vielleicht hat sich ein Teil des Bakankosins der grünen Samen

während des Reifens derselben in einen anderen Bestandteil umgewandelt und trotzdem die ursprüngliche Eigenschaft beibehalten stark nach links die Polarisationsebene zu drehen.

Wir haben auch nach der Emulsinmethode die Schale (Episperm) der Samen und die Pulpa untersucht. Weder die eine noch die andere enthalten jedoch ein durch Emulsin spaltbares Glykosid.

Die Schale ist sehr reich an reduzierendem Zucker.

Eigenschaften des Bakankosins.



Das aus Wasser krystallisierte Bakankosin erscheint in großen Krystallen, die sehr beständig an der Luft, farblos und geruchlos sind.

Herr Wyroubo ff, dem wir unseren verbindlichsten Dank aussprechen, war so liebenswürdig, das aus Wasser krystallisierte Bakankosin in krystallographischer Hinsicht zu untersuchen. Wir geben hier seine Beschreibung an:

„Les cristaux appartiennent à l'hémiédrie holoaxe de système orthorhombique; les faces x (122) forment un tétraèdre comme dans le sulfate de magnésie.

Faces observées: h^1 (100), m (110), g^3 (120), e^1 (011), a^2 (102), x (122).

La forme est très voisine de celle d'un cube rapporté à deux axes binaires et un axe quaternaire. On a en effet:

0,7089 : 1 : 0,9897

Angles	Calculés	Mesurés
mm ($\bar{1}10$ 110)	—	*109°20′
g^3g^3 ($\bar{1}20$ 120)	70°24′	70°28′
a^2a^2 ($\bar{1}02$ 102)	—	*110°10′
c^1e^1 ($0\bar{1}1$ 011)	90°36′	—
c^1a^2 (011 102)	125°33′	125°36′
e^1m (011 110)	114°	113°54′
xa^2 (122 102)	140°56′	140°55′
xg^3 (122 120)	140°27′	140°20′
xh^1 (122 100)	116°23′	116°24′
xm (122 110)	136°38′	136°40′

Les cristeux assez troubles et extrêmement fragiles ne se prêtent pas à la détermination des propriétés optiques."

Das lufttrockene Bakankosin hat einen bitteren Geschmack; es schmilzt zunächst scharf bei 157°, wird wieder fest und schmilzt von neuem, doch unvollständig bei etwa 200°.

Es ist ziemlich leicht löslich in kaltem, aber viel löslicher in heißem Wasser und in Alkohol, schwer löslich dagegen in Essigäther und fast unlöslich in Aether.

Wir haben seine Auflösbarkeit bei 20° in Wasser, Aethylalkohol, Methylalkohol und Essigäther ermittelt und folgende Resultate erhalten:

100 g destilliertes Wasser lösen 8,053 g wasserfreies Bakankosin
100 „ Aethylalkohol v. 95° „ 1,794 „ .. ..
100 „ Methylalkohol „ 24,500 „ .. ..
100 „ wasserfr. Essigäther „ 0,032 „ .. .

oder 1 Teil Bakankosin löst sich bei 20° in

3164,5 Teilen wasserfreien Essigäther
55,7 „ Aethylalkohol von 95°
12,4 „ destillierten Wasser
4,08 „ Methylalkohol.

An der Luft, bis zum konstanten Gewicht getrocknet, verliert es im Mittel 4.80% Wasser, wenn man es auf 115—120° erhitzt.

1. Produkt, welches aus nicht vollständig reifen Samen mit Essigäther erhalten wurde:

0,9479 g verloren 0,0450 g bezw. 4,74%.

2. Produkt, welches aus nicht vollständig reifen Samen mit Alkohol von 95° erhalten wurde:

2,0225 g verloren 0,0988, d. h. 4,88%.

3. Produkt, welches aus reifen Samen mit Alkohol von 95° erhalten wurde:

1,0193 g verloren 0,0489 bezw. 4,79%.

Ueber Schwefelsäure verliert das Bakankosin nicht merklich Wasser; der Gewichtsverlust erfolgt sehr langsam und unvollständig im Vakuum über Schwefelsäure sowie im Wassertrockenschranke.

Beim Liegen an der Luft nimmt das getrocknete Produkt in 2—3 Tagen das verlorene Wasser wieder auf.

Das Bakankosin ist linksdrehend.

Die lufttrockenen Krystalle ergaben:

1. Produkt, welches aus unreifen Samen mit Essigäther erhalten wurde:

$\alpha_{[D]} = -195°,2$ ($v = 25$, $l = 2$, $p = 0,5443$, $\alpha = -8° 30' = -8°,50$).

2. Produkt, welches aus unreifen Samen mit Alkohol von 95° erhalten wurde:

$\alpha_{[D]} = -195°,6$ ($v = 25$, $l = 2$, $p = 0,4794$, $\alpha = -7° 30' = -7°,50$).

3. Produkt, welches aus reifen Samen mit Alkohol von 95° erhalten wurde:

$\alpha_{[D]} = -196°,8$ ($v = 15$, $l = 2$, $p = 0{,}508$, $\alpha = -13° 20' = -13{,}333$).

Durch kleine Mengen von Barytwasser ($^{N}/_{100}$- und $^{N}/_{10}$-Dauer 24 Stunden) erleidet das Bakankosin keine molekulare Umlagerung im Gegensatz zu anderen stickstoffhaltigen Glykosiden, wie Amygdalin, Amygdonitrilglykosid und Sambunigrin[1]).

Das Bakankosin liefert keine charakteristischen Farbreaktionen beim Behandeln mit Schwefel-, Salpeter- oder Salzsäure, kalt oder beim Erhitzen. Mit heißer Schwefelsäure gibt es eine schwache rotbraune Färbung, die aber keineswegs spezifisch ist.

Das Bakankosin hinterläßt keine Asche. Es ist stickstoffhaltig, da sich einerseits alkalische Dämpfe entwickeln, wenn man es in Gegenwart von Natronkalk erhitzt, und andererseits, da eine Cyanverbindung entsteht, die man leicht durch die Berlinerblaureaktion charakterisieren kann, wenn man ein Gemisch von Bakankosin und Natrium erwärmt.

Durch verdünnte kochende Säuren wird das Bakankosin langsam gespalten; so war in einer Lösung, die 3 g des Glykosides und 3 g Schwefelsäure in 100 ccm enthielt, die Spaltung erst nach Verlauf von 6—7 stündigem Kochen vollendet.

Als unter diesen Bedingungen 4.50 g der Verbindung gespalten wurden, resultierte, nachdem die hydrolysierte Flüssigkeit mit Calciumkarbonat neutralisiert, alsdann verdampft und der Rückstand mit Alkohol von 95° wieder aufgenommen wurde, eine kleine Menge eines krystallisierten Spaltungsproduktes, welches nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol von 95° mit d-Glykose identifiziert werden konnte (Schmp. 146—147°. $\alpha_{[D]} = +51°,90$.

Das Emulsin wirkt ebenfalls nur sehr langsam auf das Bakankosin ein; in einer Lösung, die in 100 ccm 2 g Bakankosin und 0.5 g Emulsin enthielt, war die Spaltung erst nach Verlauf von 7 Wochen vollständig (t = 18—20°). Diese Versuche wurden mehrmals mit Emulsinen verschiedener Herkunft angestellt und haben immer zu demselben Resultat geführt.

Die Fermente von *Aspergillus niger* üben auch eine hydrolysierende, jedoch sehr langsame Wirkung auf das Bakankosin aus.

Wir sehen also, daß das Bakankosin wie alle anderen durch Emulsin spaltbaren Glykoside linksdrehend ist, und daß es bei der Spaltung d-Glykose liefert.

---

[1]) Bourquelot et Hérissey, Journal d. Pharm. et de Chimie (6), XXVI., p. 5, 1907.

Die kryoskopische Molekularbestimmung des Bakankosins ergab in wässeriger Lösung:

$$M = 18{,}5 \times \frac{3{,}786}{0{,}195} = 359,$$

Wasser 24.35 g, wasserfreies Bakankosin 0.923, $A = 0°{,}195$.

Die Elementaranalyse der krystallisierten lufttrockenen Verbindung ergab folgende Werte:

1. 0,2585 g lieferten 0,4834 g CO_2 und 0,1576 g H_2O.
2. 0,2359 g lieferten 0,4433 g CO_2 und 0,1465 g H_2O.
3. 0,4545 g lieferten 0,01653 g N.

Diese Zahlen zeigen, im Verein mit den vorher für den Gewichtsverlust ermittelten Daten, daß das Bakankosin ein Molekül Krystallwasser enthält, und daß ihm somit die Formel

$$C_{16}H_{23}O_8N + H_2O$$

zukommt, was sich auch aus den folgenden Werten ergibt:

Berechnet für $C_{16}H_{23}O_8N + H_2O$:		Gefunden:		
Molekulargewicht . . .	357 + 18	359 f. d. wasserfr. Verbindung		
Krystallwasser	4,80 p. 100	4,74	4,88	4,79
C	51,20	51,00	51,24	
H	6,66	6,77	6,89	
N	3,73	3,63		

Was die Gleichung betrifft, welche die Einwirkung des Emulsins oder der verdünnten Schwefelsäure auf das Bakankosin veranschaulicht, so wird man dieselbe erst dann mit Sicherheit aufstellen können, wenn man den Charakter des oder der Spaltungsprodukte, welche die Glykose begleiten, kennen wird. Vorläufig wird man sie, da sich wahrscheinlich nur ein Molekül Traubenzucker bildet, in folgender Weise ausdrücken können:

$$C_{16}H_{23}O_8N + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{10}H_{13}O_3N\ (?)$$

Wir haben noch die eventuelle Gegenwart des Bakankosins in der Brechnuß untersucht, da, wie wir oben gesehen haben, dieselbe ein durch Emulsin spaltbares Glykosid enthält, jedoch ergab sich hierbei ein negatives Resultat. Wir können aber, wegen der Schwierigkeiten, mit welchen diese Untersuchungen der Brechnuß verknüpft sind, namentlich, da sie reich an anderen wirksamen Stoffen ist, noch nicht unbedingt auf die Abwesenheit des Bakankosins in derselben schließen.

Wir haben auch prüfen wollen, ob das Bakankosin giftig für Tiere ist. Dem Meerschweinchen unter die Haut eingespritzt (0.28 g pro kg des Tieres), hat es keine unangenehmen Zufälle hervorgerufen. Auch mit Lösungen, denen man lange Zeit vorher etwas Emulsin zugefügt hatte, um die Spaltungsprodukte wirken zu lassen, wurden keine Störungen beobachtet.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium
der Universität Kopenhagen.

Ueber die Kondensation von Aldehyden mit Phenolkarbonsäuren (II).

Von E. Höst Madsen.

(Eingegangen den 1. XII. 1908.)

I. Theoretischer Teil.

Schon im Jahre 1872 hat A. Baeyer[1]) die Beobachtung gemacht, daß Bittermandelöl sich mit Pyrogallol vereinigt; seit der Zeit ist die Kondensation der Aldehyde mit verschieden substituierten Benzolverbindungen sehr oft und gründlich studiert worden, indem viele der gebildeten Verbindungen entweder als Farbstoffe oder als deren Leukoverbindungen Interesse darbieten.

Obschon aber das Ausgangsmaterial im Laufe der Jahre sehr variiert worden ist, weiß man doch nur wenig von den Kondensationsprodukten der Phenolkarbonsäuren.

Ich habe daher eine Untersuchung des Verhältnisses einiger dieser Säuren den Aldehyden gegenüber vorgenommen, um zu erforschen, welchen Einfluß die Anwesenheit anderer Gruppen im Benzolkern auf den Verlauf der Reaktion ausübt.

Das Verhalten der Phenole den Aldehyden gegenüber behandelt eine große Zahl von Arbeiten, aus welchen hervorgeht, daß die Reaktion auf zweierlei Weise vor sich gehen kann, indem entweder ein Molekül des Aldehyds mit zwei Molekülen des Phenols unter Austritt von einem Molekül Wasser und Bildung eines Triphenylmethanderivats reagiert, oder zwei Moleküle des Aldehyds sich mit zwei Molekülen des Phenols zu komplizierteren Verbindungen vereinigen, indem ein oder mehrere Moleküle Wasser austreten. Es erscheint dargetan zu sein, daß dieselben Verbindungen unter verschiedenen Bedingungen auf beiderlei Art reagieren können.

Von Phenolkarbonsäuren ist zuerst von Baeyer[2]), später von anderen eine Reihe von Kondensationsprodukten mit Formaldehyd dargestellt worden. Dieses ist ja der reaktionsfähigste

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **5**, 25, 280, 296 (1872).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **5**, 1096 (1872).

aller Aldehyde; die Reaktion verläuft glatt nach der erstgenannten Formel, z. B.:

$$CH_2O + 2\,C_6H_2(OH)_3COOH = CH_2\!<\!\begin{matrix}C_6H(OH)_3COOH\\C_6H(OH)_3COOH\end{matrix} + H_2O.$$

Es entstehen also Diphenylmethanderivate.

Die wenigen Arbeiten, die über die anderen Aldehyde vorliegen, sind sehr mangelhaft.

Varda[1]) hat durch Zusammenschmelzen von Salicylsäure mit jedem der drei isomeren Nitrobenzaldehyde braune, amorphe Produkte erhalten, denen er die Formel:

$$NO_2C_6H_4.CH\!<\!\begin{matrix}C_6H_3.OH.COOH\\C_6H_3.OH.COOH\end{matrix}$$

zuerteilt.

Das der Para-Verbindung entsprechende Karbinol ist im D. R. P. 75 803 (Hoechst)[2]) erwähnt, und wird durch Kondensation von p-Nitrobenzaldehyd und Salicylsäure mittelst konzentrierter Schwefelsäure in der Wärme dargestellt. Hier hat also gleichzeitig eine Oxydation stattgefunden. Eine eingehende chemische Beschreibung der Verbindung liegt jedoch nicht vor.

Kahl[3]) schreibt dagegen, daß, wenn Verbindungen von Benzaldehyd und Phenolkarbonsäuren entstehen, zwei Moleküle der letzteren und zwei Moleküle Aldehyd sich am Prozeß beteiligen. Er gelangt zu diesem Resultat durch Verwendung konzentrierter Schwefelsäure als Kondensationsmittel; die dadurch entstandenen Verbindungen sind aber amorph und wenig charakterisiert; die Analysen stimmen auch schlecht; um reine Körper handelt es sich also jedenfalls nicht.

Schon die obengenannten Arbeiten zeigen, daß Kahl's Auffassung dieser Reaktion als allgemein gültig für Benzaldehyd unrichtig ist.

In einer früheren Abhandlung[4]) habe ich einige Untersuchungen über das Verhalten des Benzaldehyds gegen die Salicylsäure veröffentlicht, und dabei nachgewiesen, daß bei Verwendung von Chlorwasserstoff als Kondensationsmittel Dioxytriphenylmethandikarbonsäure entsteht, für welche ich den Namen Phenylmethandisalicylsäure vorschlug.

Hier sollen nun die Resultate erwähnt werden, welche die Untersuchung der Einwirkung des Benzaldehyds auf andere Säuren,

[1]) Ref. in Centralblatt 1892, I., 159, nach Gazetta chim. Italiana 21, 343 (1891).

[2]) Ref. in Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 910 (1894).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 148 (1898).

[4]) Arch. d. Pharm. **245**, 42 (1907).

sowie von einigen anderen Aldehyden auf Phenolkarbonsäuren geliefert haben.

1. Durch Kondensation von Benzaldehyd mit den drei isomeren Kresotinsäuren entstand bei Verwendung von Chlorwasserstoff als Kondensationsmittel in allen drei Fällen Dimethyl-dioxy-triphenylmethan-dikarbonsäure, indem die Reaktion im Sinne der Gleichung:

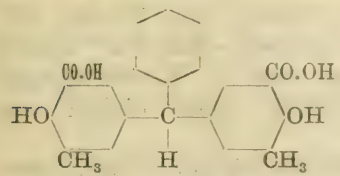
$$C_6H_5CHO + 2\,C_6H_3.CH_3.OH.COOH = C_6H_5CH\begin{matrix} C_6H_2.CH_3.OH.COOH \\ C_6H_2.CH_3.OH.COOH \end{matrix} + H_2O$$

verläuft.

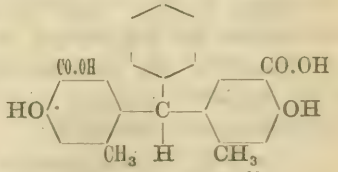
Für diese Verbindungen gebrauche ich den einfacheren Namen Phenylmethandikresotinsäure.

Die Konstitution dieser Säuren muß sich verschieden gestalten, nicht nur durch die Isomerie der angewendeten Kresotinsäuren, sondern auch dadurch, daß man annehmen muß, daß das Kohlenstoffatom der Methangruppe, bei Verwendung der Ortho- und Metakresotinsäuren, in die Para-Stellung zur Hydroxylgruppe eintritt, dagegen bei Verwendung der Para-Kresotinsäure in Ortho-Stellung zu dieser herbeigeführt wird. Diese Annahme ist wahrscheinlich, da Russanow[1]) (vergl. Doebner[2]) gezeigt hat, daß bei einwertigen Phenolen, wenn Aldehyde mit denselben Triphenylmethanverbindungen bilden, das Kohlenstoffatom der Methangruppe vorzugsweise in Para-Stellung zur Hydroxylgruppe eintritt, während Schöpff's[3]) Untersuchung der Kondensation von Formaldehyd mit Benzoesäure lehrt, daß dieselbe in Meta-Stellung zu einer Karboxylgruppe tritt.

Sowohl in der o- als auch in der p-Kresotinsäure ist die Para-Stellung der Hydroxylgruppe, die mit der einen Meta-Stellung der Karboxylgruppe zusammenfällt, frei, die Substitution muß daher hier stattfinden. Die Konstitution der mit diesen beiden Säuren gebildeten Kondensationsprodukte ist demnach die folgende:



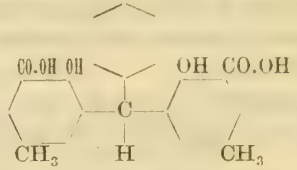
Phenylmethan-di-o-Kresotinsäure.



Phenylmethan-di-m-Kresotinsäure.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 22, 1943 (1889).
[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 217, 230 (1883).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2324 (1894).

In der p-Kresotinsäure ist dieser Platz dagegen nicht frei, und die Substitution muß daher in der anderen Meta-Stellung der Karboxylgruppe stattfinden, die sich in Ortho-Stellung zur Hydroxylgruppe befindet.



Phenylmethan-di-p-Kresotinsäure.

Der Prozeß verläuft in diesem Falle nicht so glatt, wie in den vorerwähnten, indem ein Teil der p-Kresotinsäure unverändert bleibt, und infolgedessen die Ausbeute nur 20% der berechneten ist, während die Ortho- und Meta-Verbindungen Ausbeuten von 55% bezw. 42% liefern.

Alle drei Phenylmethandikresotinsäuren lassen sich durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, unter Bildung von Diacetylderivaten, acetylieren. Hierdurch wird der Beweis erbracht, daß beide Hydroxylgruppen noch als solche vorhanden sind. Die Acetylderivate zeigen die Eigentümlichkeit, daß die Ortho-Verbindung mit einem Molekül Wasser, die Meta- und Para-Verbindungen ohne Wasser krystallisieren.

2. Wenn man auf Vanillin und Salicylsäure kräftige Kondensationsmittel, wie Erhitzen in zugeschmolzenem Rohr mit starker Salzsäure oder Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung einwirken läßt, wird das Vanillin zersetzt, so daß in dem Reaktionsprodukte Phenole nachgewiesen werden können.

Das Vanillinmolekül selbst verträgt somit keine so starke Einwirkung, wie sie nötig ist, um die Bildung eines Triphenylmethanderivats hervorzurufen.

Beim Kochen einer ätherischen Lösung von Vanillin und Salicylsäure bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid verläuft der Prozeß in der eigentümlichen Art, daß die Karbonylgruppe nicht reagiert, wogegen eine Veresterung, unter Bildung von Vanillinsalicylat, stattfindet.

Die freie Karbonylgruppe reagiert hier wie gewöhnlich, indem sie mit einer alkoholischen Hydroxylaminlösung ein Oxim liefert.

Einige andere Versuche, die ich angestellt habe, führten nur zu negativen Resultaten. Bei o-Kresotinsäure und Paraldehyd fand eine vollständige Zersetzung statt, indem das Reaktionsprodukt eine schwarze verkohlte Masse bildete; bei

o-Kresotinsäure und Aceton zersetzt sich dagegen letzteres, bevor die Reaktion eintreten kann, und die Säure bleibt unverändert.

Ein einzelner Versuch wurde auch mit Benzaldehyd und α-Resorcylsäure angestellt; hierbei bildeten sich reichliche Mengen von Benzoesäure, dagegen gelang es mir nicht ein Triphenylmethanderivat zu isolieren.

II. Experimenteller Teil.

I. Phenylmethan-di-o-Kresotinsäure:

$C_6H_5.CH(C_6H_2.CH_3.OH.COOH)_2$.

(5-5′ Dimethyl-4-4′ Dioxy-Triphenylmethan-3-3′ Dikarbonsäure.)

Diese Verbindung entsteht bei der Kondensation von Benzaldehyd mit o-Kresotinsäure nach der Gleichung:

$$C_6H_5CHO + 2\,C_6H_3.CH_3.OH.COOH =$$
$$C_6H_5CH\begin{matrix}<C_6H_2.CH_3.OH.COOH\\<C_6H_2.CH_3.OH.COOH\end{matrix} + H_2O.$$

27 g Benzaldehyd wurden in Eis gestellt und mit Salzsäuregas gesättigt, wodurch derselbe sich gelb färbte. Durch einen mit langem Rohre versehenen Trichter wurde diese Flüssigkeit alsdann in ein Bombenrohr, das mit 7 g o-Kresotinsäure beschickt war, gefüllt. Das zugeschmolzene Rohr wurde hierauf drei Stunden lang auf ca. 162° im Schießofen erhitzt.

Beim Oeffnen des Rohres enthielt dieses eine rote Flüssigkeit, in welcher sich eine feste, farblose Verbindung in reichlicher Menge ausgeschieden hatte. Die Flüssigkeit wurde abgegossen, und der feste Körper solange mit Chloroform ausgekocht, als dieses sich noch färbte. Der Rückstand betrug $4^1/_2$ g (ca. 55% der theoretischen Ausbeute, und bildete ein gelbes Pulver, das sich in heißem, verdünntem Alkohol löste und sich beim Erkalten wieder gelb und amorph ausschied. Dagegen konnte die Verbindung durch Auflösen in Aether und Fällung mit Petroläther farblos und krystallinisch gewonnen werden. Sie wurde aus 50% Alkohol umkrystallisiert. Zur Analyse wurde sie durch Austrocknen im Vakuum (14 mm) über Schwefelsäure vorbereitet. (Wo es nicht anders angegeben ist, ist dies auch bei den Analysen der übrigen Körper der Fall.)

Die Analyse ergab folgendes:

0,0924 g Substanz lieferten 0,2386 g CO_2 und 0,0428 g H_2O.

$C_{23}H_{20}O_6$:		Berechnet:	Gefunden:
C_{23}	276,00	70,37%	70,42%
H_{20}	20,20	5,15%	5,19%
O_6	96,00	24,48%	
	392,20	100,00%	

Der Säureäquivalent wurde durch Titration bestimmt.

0,1690 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation 8,89 ccm $^n/_{10}$ Natronlauge.

Berechnet:	Gefunden:
1 Aequivalent $= \frac{M}{2} = 196{,}1$	1 Aequivalent $= 190{,}1$

Die Säure bildet farblose, büschelförmig angeordnete Krystallnadeln, die sich in Alkalien und kohlensauren Alkalien leicht lösen und sich aus diesen Lösungen durch Zusatz von Mineralsäuren wieder ausscheiden.

In Alkohol und Aceton ist die Säure leicht löslich, in Aether etwas weniger löslich, in Benzol, Chloroform und Petroläther schwer löslich, in Wasser unlöslich. Beim Erhitzen tritt Rotfärbung ein; der Körper schmilzt unter Zersetzung bei ca. 248°.

Schüttelt man die Säure mit wenig Wasser und fügt einen Tropfen Eisenchloridlösung zu, so tritt keine Farbenreaktion ein. Es beruht dies wahrscheinlich auf der Unlöslichkeit der Säure in kaltem Wasser[1]), denn wird diese Mischung gekocht und wieder abgekühlt, oder wird die Säure in verdünntem Alkohol gelöst, so entsteht bei Zusatz von Eisenchloridlösung eine blauviolette Färbung. Diese Färbung ist stärker bläulich als diejenige, welche durch o-Kresotinsäure oder Phenylmethandisalicylsäure, deren Farbenreaktionen fast gleich sind, hervorgerufen wird.

Diacetyl-phenylmethandi-o-Kresotinsäure:

$$C_6H_5.CH(C_6H_2.CH_3.O(CH_3CO)COOH)_2.$$

Die obengenannte Verbindung wurde nach dem von Weidel und Wenzel[2]) angegebenen Verfahren acetyliert; diese Methode ist vorteilhaft, da sie schnell ausführbar ist und die kurze Einwirkung des Essigsäureanhydrids keine Nebenreaktionen hervorruft.

2 g Phenylmethandi-o-Kresotinsäure wurden in eine kochende Lösung von 0,40 g geglühtem Natriumacetat in 40 g Essigsäureanhydrid eingetragen. Nach drei Minuten langem weiteren Kochen wurde das Reaktionsprodukt alsdann in Wasser gegossen. Es schied sich hierbei ein farbloses Oel ab, welches nach einigen Tagen erstarrte. Der Körper wurde aus 20% Alkohol umkrystallisiert; wie jedoch aus den nachstehenden Analysen hervorgeht, wurde er erst nach der zweiten Umkrystallisation rein erhalten.

[1]) Vergl. Rosenthaler, Chem.-Ztg. 1906, 30, 939.
[2]) Monatsh. f. Chemie 21, 67 (1900).

1. (Nach einmaliger Umkrystallisation): 0,0941 g Substanz lieferten 0,2295 g CO_2 und 0,0449 g H_2O.

2. (Nach zweimaliger Umkrystallisation): 0,1030 g Substanz lieferten 0,2487 g CO_2 und 0,0495 g H_2O.

$C_{27}H_{24}O_8 + H_2O$:		Berechnet:	Gefunden: 1.	2.
C_{27}	324,00	65,55%	66,77	65,85%
H_{26}	26,26	5,31%	5,35	5,38%
O_9	144,00	29,14%		
	494,26	100,00%		

Das Krystallwasser entweicht aus dieser Verbindung nicht beim Trocknen über Schwefelsäure in absolutem Vakuum; durch sechsstündliches Austrocknen bei 100° und 22 mm Druck verloren jedoch 0,1247 g 0,0042 g an Gewicht = 3,368%. (Ber. 1 Mol. H_2O = 3,721% des Gewichts.)

Das Säureäquivalent und die Acetylgruppen wurden gleichzeitig auf folgende Weise bestimmt:

0,1052 g Substanz, in 30 ccm Methylalkohol gelöst, verbrauchten zur Neutralisation (Phenolphthalein als Indikator) 4,38 ccm $^n/_{10}$ Natronlauge. Die Verbindung wurde dann kalt durch Zusatz von noch 25,22 ccm $^n/_{10}$ Natronlauge und 24 stündiges Stehen verseift und der Ueberschuß an Lauge mit $^n/_{10}$ Salzsäure zurücktitriert; hierzu wurden verbraucht 20,79 ccm.

Zur Sättigung der bei der Verseifung freigemachten Acetylgruppen waren also 4,43 ccm erforderlich.

Berechnet für $C_{27}H_{24}O_8 + H_2O$:

$$1 \text{ Säureäquivalent} = 1 \text{ Acetyläquivalent} = \frac{M}{2} = 247{,}13.$$

Gefunden:

1 Säureäquivalent: 240,18
1 Acetyläquivalent: 237,47.

Die Verbindung bildet farblose, nicht charakteristisch entwickelte Krystalle, die wie schmale, rhombenförmige Platten aussehen. Dieselbe ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether und Chloroform, unlöslich in Wasser.

Der Körper schmilzt bei 140—145° zu einer klaren, zähen, gelblichen Masse.

Ein Zusatz von Eisenchloridlösung ruft direkt keine Reaktion hervor; jedoch wird schon durch einige Minuten langes Kochen mit Wasser der Körper soweit verseift, daß nach dem Abkühlen mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung entsteht.

2. Phenylmethandi-m-Kresotinsäure:

$C_6H_5.CH(C_6H_2.CH_3.OH.COOH)_2$.

(6-6′ Dimethyl-4-4′ Dioxy-Triphenylmethan-3-3′ Dikarbonsäure)

Diese Verbindung wird aus m-Kresotinsäure, ebenso wie die isomere Verbindung aus o-Kresotinsäure, gewonnen.

Beim Oeffnen des Rohres war in demselben ein ziemlich starker Druck vorhanden. Das Rohr enthielt eine fast schwarz aussehende, in Wirklichkeit aber tief rotviolett gefärbte Masse, aus welcher durch Filtration eine dunkle Flüssigkeit abgetrennt werden konnte. Der Rückstand bestand, nach dem Auskochen mit Chloroform, welches sich dabei intensiv violett färbte, aus farblosen Krystallen.

Aus 13 g m-Kresotinsäure und 35 g Benzaldehyd war die Ausbeute 7 g = 42% der theoretischen Ausbeute.

Im Gegensatz zur Phenylmethandi-o-Kresotinsäure konnte dieser Körper direkt durch Umkrystallisation aus 50% Alkohol rein gewonnen werden.

Die Analyse ergab folgendes:

0,0977 g Substanz lieferten 0,2520 g CO_2 und 0,0446 g H_2O.

$C_{23}H_{20}O_6$:		Berechnet:	Gefunden:
C_{23}	276,00	70,37%	70,35%
H_{20}	20,20	5,15%	5,12%
O_6	96,00	24,48%	
	392,20	100,00%	

Säureäquivalentbestimmung:

Zur Neutralisation gebrauchten 0,0946 g Substanz 4,76 ccm $^n/_{10}$ Natronlauge.

Berechnet: Gefunden:

$$1\ \text{Aequivalent} = \frac{M}{2} = 196{,}1 \qquad 1\ \text{Aequivalent} = 198{,}7.$$

Die Verbindung bildet farblose, filzige Krystallnadeln; sie ist in den Löslichkeitsverhältnissen und in den übrigen Eigenschaften der entsprechenden o-Verbindung sehr ähnlich.

Beim Erhitzen färbt sich der Körper braun und schmilzt unter Zersetzung bei ca. 271°.

Die Farbenreaktion mit Eisenchlorid ist rötlicher als diejenige der o-Verbindung, sie gleicht derjenigen, welche o- oder p-Kresotinsäure und Phenylmethandisalicylsäure mit Eisenchlorid liefert.

Diacetyl-phenylmethandi-m-Kresotinsäure
$C_6H_5.CH(C_6H_2.CH_3.O(CH_3CO)COOH)_2$.

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte wie bei der o-Verbindung. Dieser Körper enthält im Gegensatz zum letzteren kein Krystallwasser, was aus der Analyse des zweimal umkrystallisierten Präparates hervorgeht.

0,12275 g Substanz lieferten 0,3058 g CO_2 und 0,0543 g H_2O.

$C_{27}H_{24}O_8$:		Berechnet:	Gefunden:
C_{27}	324,00	68,03%	67,94%
H_{24}	24,04	5,09%	4,96%
O_8	128,00	26,88%	
	476,24	100,00%	

Die Säureäquivalent- und Acetylbestimmung wurde wie oben beschrieben ausgeführt.

Zur Neutralisation in methylalkoholischer Lösung verbrauchten 0,0840 g Substanz 3,58 ccm $^n/_{10}$ Natronlauge. Zur Zurücktitrierung nach Zusatz von noch 25,97 ccm $^n/_{10}$ Natronlauge und 24 stündigem Stehen waren 22,33 ccm $^n/_{10}$ Salzsäure erforderlich. Zur Neutralisation der abgespalteten Essigsäure waren also 3,64 ccm $^n/_{10}$ Natronlauge verbraucht worden.

Berechnet für $C_{27}H_{24}O_8$:

$$1\ \text{Säureäquivalent} = 1\ \text{Acetyläquivalent} = \frac{M}{2} = 238{,}12.$$

Gefunden:

1 Säureäquivalent = 234,63
1 Acetyläquivalent = 230,76.

Die Verbindung bildet schön ausgebildete Nadeln oder rhombenförmige Platten.

Der Körper schmilzt unter Aufschäumen und Zersetzung bei 240—245°.

Nach dem Kochen mit Wasser und Abkühlung entsteht mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

3. Phenylmethandi-p-Kresotinsäure:

$C_6H_5.CH(C_6H_2.CH_3.OH.COOH)_2$.

(5-5′ Dimethyl-2-2′ Dioxy-Triphenylmethan-3-3′ Dikarbonsäure.)

Die Darstellung dieser Säure erfolgte aus p-Kresotinsäure genau wie bei den entsprechenden o- und m-Verbindungen beschrieben ist.

Beim Oeffnen des Rohres war kein starker Druck in demselben vorhanden. Der Inhalt bildete eine braune, ziemlich dünne

Flüssigkeit, in welcher feste, weiße Krusten ausgeschieden waren, die durch Auskochen mit Chloroform von den braunen Nebenprodukten befreit wurden.

Die Ausbeute war hier nur eine sehr mäßige. Bei Verwendung von 10 g p-Kresotinsäure und 32 g Benzaldehyd betrug das Rohprodukt nur 2½ g = 20% der theoretischen Ausbeute. Die Reaktion verläuft also nicht so glatt, wie bei den analogen Verbindungen; die braune Flüssigkeit enthielt auch nicht wenig unveränderte Kresotinsäure.

Der Körper wurde durch Umkrystallisation aus 50% Alkohol gereinigt.

Die Analyse ergab folgendes:

0,1059 g Substanz lieferten 0,2732 g CO_2 und 0,0482 g H_2O.

$C_{23}H_{20}O_6$:		Berechnet:	Gefunden:
C_{23}	276,00	70,37%	70,36%
H_{20}	20,20	5,15%	5,10%
O_6	96,00	24,48	
	392,20	100,00	

Bestimmung des Säureäquivalents:

0,1071 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation 5,44 ccm $^n/_{10}$ NaOH.

Berechnet:	Gefunden:
1 Aequivalent $= \frac{M}{2} = 196{,}1$	1 Aequivalent = 196,8.

Die Verbindung bildet farblose Krystalle, die ein schweres Pulver darstellen. Hierdurch unterscheidet sich der Körper schon makroskopisch von den filzigen Massen der damit isomeren Verbindungen. Unter dem Mikroskop zeigen sich sowohl einzelne, als auch gekreuzte Stäbchen, sowie Platten und anscheinend unregelmäßige Stücke.

Dieser Körper ist den isomeren Verbindungen sehr ähnlich, jedoch ist er im Gegensatz zu diesen hygroskopisch; der Schmelzpunkt desselben liegt bei ca. 240°.

Die Farbenreaktion mit Eisenchlorid ist blauviolett, jedoch mehr bläulich als die von p-Kresotinsäure hervorgerufene Färbung.

Diacetyl-phenylmethandi-p-Kresotinsäure:

$$C_6H_5.CH(C_6H_2.CH_3.O(CH_3CO)COOH)_2.$$

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte genau wie bei den analogen Acetylderivaten. Obschon dieser Körper jedoch mehrmals umkrystallisiert wurde, gelang es mir nicht, denselben ganz rein zu erhalten.

Die Elementaranalysen stimmen nur annähernd mit der berechneten Formel, jedoch bestätigte die Acetylbestimmung dieselbe.

Bemerkenswert ist es, daß während bei den beiden anderen Diacetylphenylmethandikresotinsäuren die Verseifung sich in der Kälte im Laufe von 24 Stunden vollzieht, bei dem p-Acetylderivate in 24 Stunden nur 37,4%, in 48 Stunden 72,8% der gebundenen Essigsäure abgespalten werden. Nach 14 Tagen ist die Abspaltung jedoch fast quantitativ (96,1%).

Erwärmt man das alkalische Gemisch auf dem Wasserbade, so verläuft die Verseifung viel schneller, in einer Stunde zu 87,3%, in 4½ Stunden quantitativ.

Die Analysen ergaben folgendes:

1. 0,0802 g Substanz lieferten 0,2014 g CO_2 und 0,0401 g H_2O.
2. 0,0832 g Substanz lieferten 0,2098 g CO_2 und 0,0440 g H_2O.

$C_{27}H_{24}O_8$:		Berechnet:	Gefunden: 1.	2.
C_{27}	324,00	68,03%	68,42	68,28%
H_{24}	24,24	5,09%	5,60	5,88%
O_8	128,00	26,88%		
	476,24	100,00%		

Säure- und Acetyläquivalentbestimmung.

I. 0,1316 g wurden in 25 ccm Methylalkohol gelöst und mit 5,59 ccm $^n/_{10}$ Natronlauge neutralisiert. Nach weiterem Zusatz von 19,17 ccm $^n/_{10}$ Natronlauge und 14 tägigem Stehenlassen waren 13,86 ccm $^n/_{10}$ Salzsäure zur Neutralisation erforderlich. Zur Sättigung der freigewordenen Essigsäure waren also 5,31 ccm $^n/_{10}$ Natronlauge verbraucht worden.

II. 0,1053 g Substanz in 30 ccm Methylalkohol gelöst und mit 4,48 ccm $^n/_{10}$ Natronlauge neutralisiert, wurden mit weiteren 21,26 ccm $^n/_{10}$ Natronlauge 1¼ Stunde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Zur Neutralisation waren dann 17,40 ccm $^n/_{10}$ Natronlauge erforderlich. Nach erneuertem 3¼ stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade mit 27,72 ccm $^n/_{10}$ Natronlauge wurden zur Neutralisation 27,12 ccm $^n/_{10}$ Salzsäure verbraucht. Zur Sättigung der abgespaltenen Essigsäure wurden also im ganzen 4,46 ccm $^n/_{10}$ Natronlauge verbraucht.

Berechnet für $C_{27}H_{24}O_8$:

$$1\ \text{Säureäquivalent} = 1\ \text{Acetyläquivalent} = \frac{M}{2} = 238{,}12.$$

Gefunden:

$$1\ \text{Säureäquivalent} = \begin{cases} \text{I: } 235{,}4 \\ \text{II: } 235{,}1 \end{cases}$$

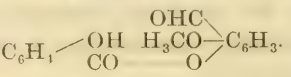
$$1\ \text{Acetyläquivalent} = \begin{cases} \text{I: } 247{,}8 \\ \text{II: } 236{,}1. \end{cases}$$

Der Körper ist krystallinisch und besteht aus dünnen Platten, die einzeln oder zu Krystallsternen vereinigt sind.

Unter Zersetzung geht der Körper bei 135—140° in eine klare, zähe, farblose Masse über.

Im Gegensatz zu den früher erwähnten Acetylderivaten ist diese Verbindung in Chloroform, Aether und heißem Wasser löslich.

Vanillinsalicylat:



Bei Vanillin und Salicylsäure bewirkt Phosphorsäureanhydrid eine Wasserabspaltung. Während aber die Kondensation in den übrigen erwähnten Fällen zur Bildung eines Triphenylmethanderivats führte, wurde hier die Karbonylgruppe erhalten, indem ein Ester, Vanillinsalicylat, entsteht.

Zur Darstellung dieses Esters wurden 3 g Vanillin und 5 g Salicylsäure in Aether gelöst, 5 g Phosphorsäureanhydrid zugefügt und das Gemisch hierauf 24 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht.

Die ätherische Lösung färbte sich hierbei gelb, während das ungelöste Phosphorsäureanhydrid zunächst eine gelbe, dann eine grüne und zuletzt eine schwarze Färbung annimmt. Der Aether wurde alsdann abfiltriert und der Ester durch fraktionierte Ausfällung mit Petroläther gewonnen.

Der erste, in geringer Menge ausgefällte gelbe Körper, der am Glase klebt, ist ein Phenol, welches aus seiner alkalischen Lösung wieder von Kohlensäure gefällt wird. Die jetzt entfärbte ätherische Flüssigkeit gibt bei weiterem Zusatz von Petroläther einen farblosen, krystallinischen Niederschlag.

Diese Verbindung wird durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser rein und krystallinisch gewonnen.

Die Analyse wurde von einem, zwei Stunden bei 102° getrockneten Präparate ausgeführt.

1. 0,1504 g Substanz lieferten 0,3641 g CO_2 und 0,0576 g H_2O.
2. 0,1035 g Substanz lieferten 0,2517 g CO_2 und 0,0441 g H_2O.

$C_{15}H_{12}O_5$:		Berechnet:	Gefunden: 1.	2.
C_{15}	180,00	66,15%	66,03	66,32%
H_{12}	12,12	4,45%	4,29	4,77%
O_5	80,00	29,40%		
	272,12	100,00%		

Vanillinsalicylat bildet farblose, nadelförmige Krystalle. Der Körper löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und heißem Wasser, nur schwer in kaltem Wasser und Petroläther. In einer reichlichen Menge Kalilauge löst sich der Ester mit gelber Farbe; von Ammoniak wird er grün gefärbt, löst sich aber nur schwierig darin auf. Der Schmelzpunkt liegt bei 110°. Mit Eisenchlorid tritt keine Färbung ein; nach einigen Minuten langem Kochen mit Wasser wird der Körper jedoch teilweise verseift, so daß alsdann mit Eisenchlorid die für Salicylsäure charakteristische Reaktion eintritt. Beim Erwärmen mit Millons Reagens entsteht eine violette Färbung.

Das Vorhandensein der freien Karbonylgruppe wird durch die mittelst alkoholischer Hydroxylaminlösung[1]) bewirkte Darstellung des entsprechenden Aldoxims erbracht; letzteres krystallisiert in langen, farblosen Nadeln und zeigt den Schmelzpunkt 164°.5.

Diese Arbeiten habe ich im letzten Winter im chemischen Laboratorium der Universität Kopenhagen ausgeführt. Ich spreche dem Chef des Laboratoriums, Herrn Professor Dr. E. Biilmann, auch an dieser Stelle meinen besten Dank aus für das Interesse, welches er meiner Arbeit entgegengebracht hat.

Mitteilung aus dem pharmazeutisch-chemischen Institute der Technischen Hochschule zu Braunschweig.

Notiz über den Nachweis von Methylanilin und Dimethylanilin nebeneinander.

Von Hermann Emde.

(Eingegangen den 17. XII. 1908.)

Gelegentlich anderer Versuche ergab sich die Notwendigkeit nachzuweisen, daß eine Sendung Dimethylanilin frei von Methylanilin war.

Zur Unterscheidung von Methyl- und Dimethylanilin erwiesen sich die entsprechenden Platindoppelsalze als geeignet, von denen das des Dimethylanilins bis jetzt noch nicht beschrieben ist.

[1]) Wohl, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 730 (1893).

Methylanilinplatinchlorid
$[C_6H_5NH(CH_3), HCl]_2PtCl_4$

wird erhalten, indem man Methylanilin mit Hilfe von Salzsäure in wässerige Lösung überführt und diese Lösung mit wässeriger Platinchloridlösung fällt. Der körnig-krystallinische, gelblich-rötliche Niederschlag läßt sich aus siedendem salzsäurehaltigem Wasser ohne Zersetzung umkrystallisieren und so in derben orangefarbenen Krystallen erhalten, die bei 199° unter Schwärzung und Zersetzung schmelzen.

0,3127 g hinterließen beim Glühen 0,0973 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{20}N_2Cl_6Pt$:
Pt = 31,12%	31,24%

Dimethylanilinplatinchlorid
$[C_6H_5N(CH_3)_2, HCl]_2PtCl_4$

ist leichter in Wasser löslich als das Doppelsalz des Methylanilins. Es ist erheblich unbeständiger; schon beim Erwärmen mit Wasser tritt Zersetzung ein, wobei sich die Flüssigkeit violett färbt und dunkelviolette Häute abscheidet.

Gießt man eine möglichst konzentrierte Lösung von Dimethylanilin in rauchender Salzsäure in eine 10%ige wässerige Platinchloridlösung ein, so entsteht eine körnige orangegelbe Fällung; beim Erwärmen des Gemisches tritt bald die mit tintenartiger Färbung verbundene Zersetzung ein. Trennt man jedoch die orangegelbe Fällung durch scharfes Absaugen von der wässerigen Flüssigkeit, so läßt sie sich ohne Zersetzung in der Wärme aus alkoholischer Salzsäure (verwandt wurde 96%iger Alkohol mit 7% Chlorwasserstoff) umkrystallisieren und so in orangeroten Nadeln gewinnen, die bei 173° unter lebhaftem Aufblähen sich schwärzen und zersetzen. Ueberläßt man die alkoholische Lösung des Platindoppelsalzes der freiwilligen Verdunstung, so bilden sich tief orangerote Krystalle von beträchtlicher Größe, die in Form und Farbe an Kaliumdichromat erinnern. Bei der Bestimmung des Platingehaltes durch Glühen fällt auf, daß sich das Doppelsalz selbst bei sehr langsamem Erhitzen stark aufbläht; das Platin hinterbleibt in Form eines lockeren voluminösen Schwammes.

0,2021 g hinterließen beim Glühen 0,0603 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{24}N_2Cl_6Pt$:
Pt = 29,84%	29,89%

Die Golddoppelsalze des Methyl- und Dimethylanilins sind ölig und leicht zersetzlich.

Um nun Dimethylanilin und Methylanilin nebeneinander nachzuweisen, löst man einige Gramm Substanz in rauchender Salzsäure und gießt die Lösung tropfenweise unter Umschwenken in überschüssige wässerige Platinchloridlösung. Durch vorsichtiges Umkrystallisieren der abgesogenen Fällung aus alkoholischer Salzsäure kann man die Platindoppelsalze voneinander trennen und durch Schmelzpunkt- und Platinbestimmung identifizieren; kommt es nur auf den Nachweis des Methylanilins an, so kocht man die Fällung mit eben so viel Wasser, daß auf dem Boden des Gefäßes keine gelbrötlichen Krystalle zurückbleiben; die tintenartige Flüssigkeit scheidet beim Erkalten das schwerer lösliche Platindoppelsalz des Methylanilins in meist gut ausgebildeten Krystallen ab, die sich leicht mechanisch abtrennen und durch Umkrystallisieren aus Wasser oder aus alkoholischer Salzsäure reinigen lassen.

Ein von Kahlbaum-Berlin bezogenes Dimethylanilin erwies sich, auf obige Weise untersucht, als völlig frei von Methylanilin, während aus Dimethylanilin, das mit 5% Methylanilin versetzt war, ohne besondere Mühe Methylanilinplatinchlorid gewonnen werden konnte.

Ueber das Scopolin.

Von Ernst Schmidt.

In einer früheren Arbeit über das Scopolin[1]) habe ich dargelegt, daß sich diese Base ohne erhebliche Schwierigkeiten in Hydroscopolin verwandeln läßt, eine Verbindung, die im Gegensatz zu dem Scopolin zwei OH-Gruppen enthält. Weiter war es mir gelungen, den Nachweis zu liefern, daß das Scopolin bei der Oxydation mit Chromsäure, neben anderen Verbindungen, Pyridinmethylchlorid liefert. Aus dieser Beobachtung glaubte ich schließen zu dürfen, daß die OH-Gruppe des Scopolins, nicht wie die des Tropins, im Pyridinkern enthalten ist. Auch für das zweite, äther- bez. morpholinartig gebundene Sauerstoffatom, welches bei dem Uebergang des Scopolins in Hydroscopolin in eine OH-Gruppe verwandelt wird, schien die gleiche Annahme gerechtfertigt zu sein. War letztere Annahme richtig, so mußte

[1]) Dieses Archiv 1905, 559 u. f.

sich das zwei OH-Gruppen enthaltende Hydroscopolin durch Oxydation in eine Dikarbonsäure des Methylpiperidins verwandeln lassen. Letzteres ist tatsächlich der Fall, wie ich als vorläufige Mitteilung zunächst nur kurz erwähnen möchte.

Durch vorsichtige Oxydation mit Chromsäure gelang es mir aus dem Hydroscopolin eine Säure zu gewinnen, welche ein in prächtig lasurblauen Nadeln krystallisierendes Kupfersalz liefert. Die Säure selbst bildet tafelförmige, wasserhelle Krystalle, die unter lebhafter CO_2-Entwickelung bei 214—216° schmelzen.

Die Analysen, welche Herr Dr. O. Keller die Güte hatte davon auszuführen, ergaben die Formel $C_8H_{13}NO_4 + H_2O$.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_8H_{13}NO_4 + H_2O$:
C	46,79	46,81	46,83
H	—	7,63	7,31

Das Hydrochlorid (gefunden HCl: 16,23, berechnet 16,33%) scheidet sich in ansehnlichen, glasglänzenden, vielflächigen Krystallen aus, die bei 224—225° unter starkem Aufschäumen schmelzen. Das Aurichlorid bildet großblätterige, gelbe Krystalle (gefunden Au: 37,22 (getrocknetes Salz), berechnet 37,30%).

Zur weiteren Identifizierung dieser Säure, welche bei der Titration nur 1 Mol. KOH bis zum Farbenumschlag erforderte, jedoch nach der Zusammensetzung des Kupfersalzes (gefunden Cu: 25,43, bei 130° getrocknet, berechnet 25,58%) wohl als eine zweibasische anzusprechen ist, habe ich Herrn H. Burmeister veranlaßt, die zunächst in Betracht kommende N-Methyl-α, α'-Piperidindikarbonsäure synthetisch darzustellen. Zu diesem Zwecke wurde reines α, α'-Dimethylpyridin mit Permanganat oxydiert und hierbei die bereits von Ladenburg u. a. dargestellte α, α'-Pyridindikarbonsäure (Schmp. 236°), neben Methylpyridinmonokarbonsäure (Schmp. 129°, wasserfrei), erhalten. Durch Reduktion auf elektrolytischem Wege ging die Dikarbonsäure in ein Gemisch von zwei isomeren hydrierten Dikarbonsäuren über, von denen sich die eine (Schmp. 206—207°) in die andere (Schmp. 158°) durch Umlagerung verwandeln läßt.

Ich behalte mir vor über diese Versuche ausführlich zu berichten, wenn die Methylierung dieser hydrierten Säuren zum Abschluß gelangt ist.

Marburg, den 1. Dezember 1908.

Chemische Fabrik auf Actien

(vorm. E. Schering)

Berlin N., Müllerstr. 170/171.

Schering's medizinische Spezialpräparate:

Antistreptokokkenserum Dr. Aronson
Argentamin
Adorin
Beta-Eucain hydrochl. u. lactic.
Celloidin
Chinotropin
Chloralamid
Diphtherieserum (500- u. 1000-fach)
Empyroform
Euphthalmin
Exodin
Formalin
Formalinpastillen
Glutol
Laevulose
Medinal
Phenokoll
Piperazin
Salokoll
Sublamin
Tonol (Glyzerophosphate)
Trikresol
Urotropin
Neu-Urotropin
Valisan

Ferner empfehlen wir unsere

sonstigen pharmazeutischen Präparate

in bekannter zuverlässiger Reinheit, insbesondere:

Aether puriss. pro narcosi Ph. G. IV
Borsäure in Kryst., Pulver und Schuppen, Borax, Brechweinstein, Brompräparate, Borneol, Bornylacetat
Calcium carbonic. praecip. (extra leicht)
Chloral-Chloroform, Chloralhydrat „Liebreich", Cocain
Gallussäure, Glyzerin in allen Konzentrationen
Jod, Jodoform, Jodkalium, Jodnatrium, Isoborneol, Isobornylacetat
Kampfer synthet., chem. rein, Karbolsäure, Kaliumpermanganat
Milchsäure
Paraldehyd, Phenylum salicylic., Ph. G. IV (Salol)
Salizylsäure, Salizylsaures Natron, Salizylsäure-Streupulver
Tannin
Wismut-Präparate

sowie unsere

photographischen Chemikalien

in anerkannt vorzüglicher Reinheit, insbesondere die photographischen Entwickler **Adurol, Citol, Satrapol, Glycin, Hydrochinon, Pyrogallol**, ferner **Schering's Tonfixiersalz und saures Fixiersalz, Anthion** (Fixiersalz-Zerstörer).

Prof. Dr. Soxhlet's

Nährpräparate:

Nährzucker u. verbess. Liebigsuppe
in Pulverform in Dosen von 1/2 kg Inhalt zu Mk. 1.50.

Nährzucker-Kakao in Dosen von 1/2 kg Inhalt zu Mk. 1.80.

Eisen-Nährzucker mit 0.7% Ferrum glycerin-phosphoric. die Dose von 1/2 kg Inhalt Mk. 1.80.

Eisen-Nährzucker-Kakao mit 10% Ferrum oxydat. saccharat. sol. Ph. IV. die Dose von 1/2 kg Inh. Mk. 2.—.

Leicht verdauliche Eisenpräparate.

Den H. H. Aerzten Literatur und Proben kosten- und spesenfrei.

Nährmittelfabrik München, G. m. b. H., in Pasing bei München.

Sophol.

Neues organisches Silberpräparat
20% Ag.

Wegen seiner vollkommenen
Reizlosigkeit
hervorragend geeignet für die
Augentherapie.

Coryfin.

Neues Mentholderivat mit langandauernder Mentholwirkung.
(Ersatz für Migränestift, Mentholin-Schnupfpulver etc.)
Pinselflacons
à 0,85 und 1,50 Mk.
Coryfin-Bonbons
in Schachteln à 1,50 Mk.

Theobromin pur.

Phenacetin

Piperazin

Salicylsäure

FARBENFABRIKEN BAYER BAYER vorm. FRIEDR. BAYER & Co. ELBERFELD

Theobromin.-Natr. salicylic.

Sulfonal

Salol

Salicyl. Natron

Marke *„Bayer"* bekannt durch grösste Reinheit und hervorragend schönes Aussehen.
Acid.-salicylic. voluminos., bes. geeignet für Handverkauf.

Creosotal-Bayer | Duotal-Bayer

Citarin

gegen Gicht

prompt wirkend, unschädlich, angenehm im Geschmack.
Citarin-Brausesalz.
Originalflasche Mk. 3.—

Guajacose.

(Flüssige Guajacol-Somatose)
vorzüglich wirksam gegen
Erkrankungen der Atmungsorgane,
insb. Lungentuberkulose.
Originalflasche Mk. 3.—

Druck von Denter & Nicolas, Berlin C., Neue Friedrichstrasse 43.

ARCHIV

DER

PHARMAZIE

herausgegeben

vom

Deutschen Apotheker-Verein

unter Redaktion von

E. Schmidt und **H. Beckurts.**

Band 247. Heft 2.

BERLIN.
Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.
1909.

Ausgegeben den 3. April 1909.

INHALT.

Seite

G. Condò-Vissicchio, Die Aloë von Sizilien 81

G. Kaßner, Ueber eine Klebmasse aus einer römischen Bronzekapsel 95

E. Rupp und **S. Goy,** Ueber das Quecksilberoxycyanid 100

E. Rupp und **F. Pfenning,** Ueber eine acidimetrische Bestimmung von Alkalijodiden 108

E. Beckmann, Beiträge zur Beurteilung von Drogen 110

A. Tschirch und **S. Gauchmann,** Weitere Untersuchungen über das Glycyrrhizin 121

E. Belloni, Ueber Eisenformiate 123

H. Emde, Darstellung des 1-Phenyl-1-aminopropanols (2) 130

E. Schmidt, Ueber Ephedrin und Pseudoephedrin 141

G. Kaßner, Noch einmal: Die Tinte aus der Römerzeit von Haltern i. W. 150

Y. Asahina, Ueber Styracit 157

Eingegangene Beiträge.

H. Matthes und **W. Heintz,** Ueber Baumwollensamenöl, insbesondere die unverseifbaren Bestandteile.

Ed. Schaer, Notizen über eine pharmakognostische Rarität: Myrocarpusbalsam aus Brasilien.

(Geschlossen den 28. III. 1909.)

Diese Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften (in der Regel monatlich einmal) in einem jährlichen Umfange von 40 bis 50 Bogen. Ladenpreis für den Jahrgang Mk. 12,—.

Alle Beiträge für das „**Archiv**“ sind an die

Archiv-Redaktion

Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. *E. Schmidt* in Marburg (Hessen) oder Herrn Geh. Med.-Rat Professor Dr. *H. Beckurts* in Braunschweig, alle die Anzeigen u. s. w., überhaupt die Archiv-Verwaltung und den Wohnungswechsel betreffenden Mitteilungen an den

Deutschen Apotheker-Verein

Berlin C. 2, Neue Friedrichstr. 43

einzusenden.

Anzeigen.

1/1 Seite zum Preise von M 50.—; 1/2 Seite zum Preise von M 30.—; 1/4 Seite zum Preise von M 20.—; 1/8 Seite zum Preise von M 10.—. Die Grundschrift ist Petit. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 4900 — M 10.—. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv“ entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

Aus dem Institut für experimentelle Pharmakologie
der Universität Messina.
Vorstand: Prof. A. Benedicenti.*)

LIBRARY
NEW YORK
BOTANICAL
GARDEN.

Die Aloë von Sizilien.

Von Dr. G. Condò-Vissicchio.

(Eingegangen den 20. XII. 1908.)

I. Einleitung.

Schon seit über fünfzig Jahren bilden die verschiedenen Aloësorten Gegenstand zahlreicher wissenschaftlichen Arbeiten; der erste, der sich damit eingehend beschäftigte, war Smith[1]) im Jahre 1850, und zwar erstreckten sich seine Studien über die Aloë von Barbados und das entsprechende Aloin. Es folgten die Untersuchungen verschiedener Autoren, hauptsächlich von Léger, Stenhouse, Flückiger, Tilden, Treumann, E. Schmidt, Liebelt und Groenewold. In jüngster Zeit wurden die Aloëharze, das Aloinrot und die Aloine von Tschirch und seinen Schülern im Pharmazeutischen Institute zu Bern vielfach bearbeitet.

Die bekannten Aloëarten sind zahlreich, wie auch die entsprechenden daraus isolierten Aloine: so wurden die Aloë von Socotra, vom Cap, von Barbados, von Natal, von Zanzibar, von Curaçao, von Jaferabad usw. schon mehrfach untersucht und beschrieben.

Dagegen weiß man noch nichts über die Aloë von Sizilien, eine Droge, die sich aus den hier ziemlich verbreiteten Aloëpflanzen leicht gewinnen läßt. Dieser Umstand veranlaßte mich, dem Vorschlage meines verehrten Lehrers, Herrn Professor Benedicenti, folgend, das pharmakognostische Studium dieser noch unbekannten Droge in Angriff zu nehmen.

II. Die Aloë von Sizilien.

Die in Sizilien verbreitete Aloë gehört zu der Art *Aloë vulgaris* Lamarck, die von Botanikern auch als *Aloë barbadensis* Miller, *Aloë perfoliata vera* Linné, *Aloë humilis* β Wild. usw. benannt

*) Prof. Benedicenti, der sich während des Erdbebens in Messina befand, befindet sich unter den Geretteten. (Tschirch.)

[1]) Jahresber. d. Chem. 1850, S. 545.

APR 3 1909

wurde[1]). Die Pflanze ist genügend bekannt, daher übergehe ich ihre nähere Beschreibung und will betreffend ihrer Verbreitung hierselbst nur kurz bemerken, daß man sie zahlreich am Faro bei Messina fand (Nicotra, Pestandrea), weiter bei Mili (Seguenza), in Zia Paola (Huet und Seguenza) in Taormina (Zwierlein), in Milazzo (Gussone), in Palermo bei Pietrazzi und unweit von Cefalù (Parlatore), an der Marina unter Savoca (Tin. Nym. Guss.), bei Monreale in den Zäunen längs der Drahtseilbahn usw.[2]).

Außerdem wird diese Pflanze vielfach als Zierpflanze in den Villen und Gärten kultiviert, wo sie zuweilen ganze Hecken bildet. In Messina und Umgegend findet man sie auf Terrassen und Balkons fast sämtlicher Häuser, da der Volksaberglaube sie für ein mächtiges Abwehrmittel gegen allerhand Unheil hält. In der sizilianischen Volksheilkunde wird Aloë gegen Dickleibigkeit[3]), wie auch gegen Brandwunden und Hühneraugen angewendet.

III. Haupteigenschaften des Aloësaftes.

Meine ersten Beobachtungen beziehen sich auf die Eigenschaften des Saftes, der den an der Basis abgeschnittenen Aloëblättern entquillt. Diesbezügliche Beobachtungen anderer Autoren sind recht dürftig, denn die meisten Studien über Aloë wurden mit der aus ihren Fundorten bereits im präparierten Zustande versandten Droge ausgeführt.

Eine Analyse des Aloësaftes stammt von Ulex[4]), eine andere verdanken wir E. Robiquet[5]).

Der von mir auf oben erwähnte Weise gewonnene Saft erscheint klebrig, von charakteristischem Geruch und sehr bitterem Geschmack; seine Farbe ist blaßgelb und wird beim Stehen an der Luft allmählich braun.

Das spezifische Gewicht schwankt zwischen 1,06 bis 1,08. Der Gehalt des Saftes an festen Substanzen ist sehr wechselnd, so daß die in einigen Aschebestimmungen des frisch entnommenen Saftes gefundenen Werte von 0,56—0,60% schwanken. Die Reaktion

[1]) Siehe Kunth, Enumeratio plantarum Bd. IV. Steudel, Nomenclator botanicus Bd. I.

[2]) Siehe Nicotra, Flora messinese. Parlatore, Flora italiana.

[3]) Pitrè, Medicina popolare siciliana S. 272—432.

[4]) Jahresber. f. prakt. Pharm. XXVII., 22.

[5]) E. Robiquet, Recherches sur le suc d'aloés. Thèse. École de pharmacie 1846.

desselben ist ziemlich stark sauer. Beim Zusatz von Wasser trübt sich der Saft und es bildet sich darin ein hellgelber Niederschlag, dessen Menge allmählich zunimmt: dieser Niederschlag löst sich beim Erwärmen und fällt beim Wiedererkalten der Lösung wieder aus. Unter dem Mikroskop betrachtet, stellt er sich in Form schön ausgebildeter gelb gefärbter Nadeln dar; seine chemischen Reaktionen beweisen, daß es sich hier um Aloin handelt. Ich muß erwähnen, daß derselbe krystallinische Niederschlag sich ebenfalls beim Stehenlassen des Saftes im Laufe einiger Stunden bildet.

Es hat schon Pereira[1]) beim Studium eines von Aloë socotrina stammenden flüssigen Saftes bemerkt, daß, wenn man diesen Saft sich selber überläßt, sich in demselben nach einiger Zeit zwei anscheinend verschiedene Schichten bilden: eine untere blasse, undurchsichtige, feinkörnige, und eine obere, dunklere, flüssigere und durchscheinende. Bei mikroskopischer Untersuchung des körnigen Teiles fand er eine Menge von Krystallen, die Stenhouse für Aloinkrystalle erklärte.

Aschan[2]) beobachtete ebenfalls im Safte einer von Curaçao stammenden Aloëart die Bildung eines reichen Niederschlages, in dem man hellgelbe Krystalle unterscheiden konnte. Dieser Niederschlag wurde auf dem Filter gesammelt, mit Aether gewaschen, in verdünntem Alkohol aufgelöst und sich selber zum Zwecke des Auskrystallisierens überlassen. Nach drei Monaten konnte derselbe Autor keine Spur von Aloin darin finden, er sah aber, daß sich eine gewisse Menge von rotbraunen Krystallen gebildet hatte, die, wie es sich herausstellte, nichts anderes als Emodin waren. Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, schmolzen dieselben bei 218° und gaben die Borntträger'sche Reaktion.

Mit dem von mir den Aloëblättern frisch entnommenen Safte konnte ich folgende Beobachtungen anstellen:

1. Wenn man den Saft mit Benzol und Aether schüttelt, bleiben letztere Lösungsmittel ungefärbt und hinterlassen beim Verdampfen keinen Rückstand. Bei Behandlung desselben mit einem Gemisch von Methylalkohol und Chloroform erzielt man eine sofortige Trennung in zwei Schichten: eine untere zunächst trübe, später ganz klare, und eine obere, zuerst von gelbrötlicher Farbe, die langsam in eine braunrote übergeht.

2. Mit einer konzentrierten Boraxlösung gibt der Aloësaft eine schöne Fluoreszenz (Schouteten'sche Reaktion[3]).

[1]) Pharmaceutical Journal, t. XI, S. 439.
[2]) Arch. d. Pharm. 1903.
[3]) Pharm. Ztschr. 1892, S. 240.

3. Mit einer verdünnten Ammoniaklösung gibt er eine Rotfärbung und reichen Niederschlag.

4. Mit Salpetersäure behandelt, wird die Lösung kirschrot, schwach ausgeprägt in der Kälte, scharf dagegen in der Wärme; dabei entwickeln sich reichlich rotbraune Dämpfe.

5. Mit verdünnter Schwefelsäure Rotfärbung und Niederschlagsbildung.

6. Der charakteristischen Reaktion von Klunge unterworfen, gibt der Saft nur eine schwache Gelbfärbung.

7. Die Borntträger'sche Reaktion[1]), die, wie bekannt, selbst Spuren von Aloë nachzuweisen erlaubt, fällt negativ aus, wenn man sie mit dem den abgeschnittenen Blättern frisch entquollenen Safte anstellt.

Die letzterwähnte Beobachtung erschien mir nicht unbedeutend und das veranlaßte mich sie näher zu studieren. Zu dem Zwecke wurde ein Teil frisch gesammelten Saftes in ein Gefäß eingebracht, das von Luft befreit war und wo statt deren sich ein indifferentes Gas, und zwar Kohlendioxyd, befand; ein anderer Teil desselben Saftes wurde in einer anderen mit Sauerstoff gefüllten Flasche aufbewahrt. Das Resultat war, daß der Saft, der unter Ausschluß der Luft in Berührung mit dem indifferenten Gase stand, sich wie sonst, in zwei Schichten geteilt hat: in eine flüssige obere von orangegelber Farbe, und in eine feste untere, die den krystallisierten Niederschlag von Aloin enthielt. Aber auch nach einem Jahre war die Farbe und das Aussehen der beiden Schichten ganz unverändert, wie am ersten Tage des Versuches, und auch nach einem Jahre gab der so aufbewahrte Saft keine Borntträger'sche Reaktion. Anders war es mit der in Berührung mit Sauerstoff gehaltenen Portion des Saftes: diese wurde rasch braun, ihre obere flüssige Schicht wurde dick, zähe, fadenziehend, fast schwarz, dabei färbte sich auch der Niederschlag intensiver gelb, wie sonst. Die Borntträger'sche Reaktion war mit diesem so geschwärzten Safte höchst intensiv und charakteristisch.

Um besser die Schnelligkeit kennen zu lernen, mit welcher in dem der Lufteinwirkung ausgesetzten Safte sich die Fähigkeit die Borntträger'sche Reaktion zu geben, entwickelt, ließ ich etwas Aloësaft an der Luft in einer Schale stehen und wiederholte diese Reaktion mit kleinen Mengen desselben in gewissen Zeitabständen. Ohne auf die Einzelheiten einzugehen, will ich behaupten, daß in den ersten 48 Stunden der in Berührung mit Luft stehende Saft

[1]) Ztschr. f. analyt. Chem. 1880, S. 175.

nichts an Benzol abgibt und die Reaktion somit negativ ausfällt. Nach zwei Tagen beginnt das Benzol sich schwach gelblich zu färben und die Bornträger'sche Reaktion wird sichtbar, um allmählich weiter an Intensität zuzunehmen je länger der Saft an der Luft bleibt und sich bräunt.

Da man infolge neuerer Studien weiß, daß die Bornträger'sche Reaktion durch die Anwesenheit des Emodins bedingt wird, so glaube ich mich berechtigt aus meinen Versuchen zu schließen, daß diese letztere Substanz im Aloësaft nicht präexistiert, daß sie sich aber infolge eines mehr oder weniger raschen oxydativen Vorganges in Anwesenheit des Luftsauerstoffes bildet, vielleicht unter Mitwirkung der im Safte enthaltenen besonderen Fermente von der Art der Oxydasen. Und daß sich diese in Aloë vorfinden, ist unzweifelhaft: denn wenn man den frischen Saft mit alkoholischer Guajaktinktur behandelt, färbt sich der erstere nach einiger Zeit intensiv blau: dasselbe geschieht auch mit den Blättern, wenn man dieselben an der Schnittfläche mit etwas oben genannter Tinktur betupft.

Noch eine letzte am Aloësafte gemachte Beobachtung möchte ich hinzufügen, und zwar bezieht sie sich auf seine energisch reduzierenden Eigenschaften. Goldchlorid, Palladiumchlorid, ammoniakalische Silbernitratlösung und Fehling'sche Flüssigkeit werden vom Safte reduziert, leicht in der Kälte, stärker, wenn erwärmt. Ich konnte nicht genau feststellen, an welche im Safte enthaltene Substanz diese Fähigkeit gebunden ist, und begnüge mich nur daran zu erinnern, daß schon Tschirch[1]) beobachten konnte, daß gewisse Aloëharze, so z. B. in *Aloë ferox* und anderen Arten, Substanzen einschließen, die stark reduzierend auf ammoniakalische Silbernitratlösung und Fehling'sche Flüssigkeit einwirken.

IV. Gewinnung und Eigenschaften der Aloëdroge.

Zur Gewinnung der Aloë von Sizilien wandte ich die verbreitetste Methode an, und zwar schnitt ich die Blätter an der Basis ab, stellte sie in einem großen Gefäße vertikal auf und sammelte den Saft, der sich am Boden des Gefäßes anhäufte: dabei konnte ich bemerken, daß das spontane Hervorquellen des Saftes an der Basis der abgeschnittenen Blätter nur eine sehr kurze Zeit dauert. Danach wurde der Saft dekantiert, um denselben von etwaigen Fremdkörpern (Erdpartikelchen, Blattresten usw.) zu befreien, es wurden die Spülwässer des Gefäßes hinzugefügt, alles filtriert und

[1]) Tschirch, Die Harze und Harzbehälter S. 283.

schließlich auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Während dieser Operation konnte ich nie die Entwickelung schleimhäuteangreifender Dämpfe beobachten. Dieselben treten wohl nur beim Erhitzen über freiem Feuer auf.

Die auf solche Weise erhaltene Aloë erscheint von rötlich gelber Farbe, pulverisiert dagegen ist sie zitronengelb; sie hat einen aromatischen Geruch und höchst bitteren Geschmack. Sie ist wenig löslich in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, leicht löslich dagegen in der Wärme und fällt zum Teil wieder aus, wenn die warme Lösung wieder erkaltet. Ihre Lösungen haben eine saure Reaktion und energisch reduzierende Eigenschaften, wie auch der Saft, von welchem die Droge stammt. Diese Aloë ist sehr rein und besteht zum größten Teile aus Aloin. Und wirklich, wenn man sie mit einem Gemisch von Methylalkohol und Chloroform behandelt, löst sie sich darin fast vollständig auf, und wenn man nun diese Lösung bis zur Extraktdicke eindampft, krystallisiert das Aloin schon in wenigen Stunden in Form schön ausgebildeter Drusen aus. Wenn man sie hingegen mit gleicher Gewichtsmenge von Alkohol behandelt, gibt sie, wie übrigens auch das Aloin selbst, eine gallertige Masse von hellgelber Farbe und zäher Konsistenz, die beim Erwärmen sich auflöst, eine gelbe Flüssigkeit bildend.

Der Prozentgehalt der Aloë an Asche war in den verschiedenen Präparaten ziemlich schwankend. Einige Bestimmungen ergaben die Werte zwischen 2,60—2,70%, andere sogar bis 4,09—4,64%. Daraus folgt, daß die Behauptung, die man in verschiedenen Lehrbüchern und auch in der Pharmacopoea italiana[1]) findet, daß die einen höheren als 2% Aschengehalt aufweisende Aloë als mit Mineralsubstanzen verfälscht zu betrachten ist, auf einem Irrtum beruht.

Tschirch und Hoffbauer[2]) fanden in der Aloë von Barbados 2% Asche. Pedersen fand in derselben Droge 1,75%, nach Guareschi[3]) aber kann der Aschengehalt in der Barbadosaloë sogar 8% erreichen, in der Aloë von Curaçao 9%, in der hellen Droge von Ostindien 5% und in der schwarzen von Zanzibar 8,3%. Wie man aus den angeführten Daten ersieht, sind die Angaben verschiedener Autoren in dieser Hinsicht nicht übereinstimmend.

Die Menge der auf oben beschriebene Weise gewonnenen Aloëdroge ist, wie auch zu erwarten war, ziemlich gering. Um die Ausbeute zu erhöhen, versuchte ich die vom Saft befreiten Blätter

[1]) Farmacopea italiana S. 34.

[2]) Arch. d. Pharm. 243, 5.—6. Heft, 1905.

[3]) Commentario Farmacopea italiana I., S. 301.

in kleine Stücke zu zerschneiden und sie mit kochendem destilliertem Wasser zu extrahieren. Das filtrierte Dekokt hat eine orangegelbe Farbe, und wenn man dasselbe, zunächst über freier Flamme, später auf dem Wasserbade eindampft, so hinterläßt es einen Rückstand in Form einer amorphen, zähen Masse von rotbrauner Farbe, von angenehmem Geruch, der etwas an den Geruch von Tomatenkonserven erinnert. Wenn man die so bereitete Droge in kaltem oder warmem Wasser löst, bleibt im Vergleich mit der aus dem Safte gewonnenen Aloë ein bedeutender Teil ungelöst zurück. Die Reaktion der Lösung ist stark sauer und besitzt energisch reduzierende Eigenschaften.

Die eben beschriebene Aloë ist sehr unrein und sehr arm an Aloin, daher löst sich davon nur ein geringer Teil in einem Gemisch von Methylalkohol und Chloroform, selbst wenn man sie damit wiederholt behandelt. Wenn man diese Lösung eindickt, erhält man eine Flüssigkeit von sirupartiger Konsistenz und brauner Farbe, woraus sich das Aloin nur in geringer Menge und krystallisiert erst nach einigen Monaten abscheidet, was übrigens bereits auch von anderen Autoren (K ü y l e n s t j e r n a, L é g e r, P e d e r s e n und anderen) bei Gewinnung verschiedener Aloine beobachtet wurde. Wenn man die Droge mit Alkohol behandelt, geht nur ein ganz geringer Teil davon in Lösung und letztere erhält eine bräunliche Farbe. Der Prozentgehalt an Asche ist 27,85%.

Wie wir schon oben gesehen haben, fällt die B o r n t r ä g e r sche Reaktion, die man mit der aus dem Aloësafte frisch dargestellten Droge anstellt, negativ aus; wenn man nun hingegen diese Reaktion an der aus zerschnittenen und mit kochendem Wasser extrahierten Blättern gewonnenen Aloë versucht, so gibt sie positive Resultate. Dieser Umstand bestätigt die oben geäußerte Ansicht, daß die die B o r n t r ä g e r'sche Reaktion bedingende Substanz weder im Aloësafte präexistiert, noch sich daraus infolge kurzdauernder Wärmeeinwirkung bilden kann, die dazu nötig ist, um kleine Saftmengen auf dem Wasserbade einzudampfen; sie bildet sich dagegen beim längeren Stehen an der Luft oder unter dem Einfluß längerer Wärmeeinwirkung, beide Bedingungen, die beim Gewinnen der Aloë durch Auskochen der Blätter, wie auch bei anderen Darstellungsweisen aller im Handel vorkommenden Aloësorten erfüllt werden. Zu diesem Schlusse will ich noch hinzufügen, daß fast die ganze in den Blättern enthaltene Aloinmenge sich im Safte befindet, der aus den an der Basis abgeschnittenen Blättern hervorquillt, und daß daher eine weitere Behandlung der letzteren von keinem praktischen Wert ist.

V. Veränderungen des Saftes infolge wiederholten Abschneidens der Blätter.

Während der Gewinnung der Aloë aus dem Safte einer und derselben Pflanze auf oben beschriebene Weise fiel es mir auf, daß die Menge der dargestellten Substanz bei jeder weiteren Revision zunahm. Es wurde daher eine Reihe von genauen Bestimmungen des Gehaltes an Trockensubstanz in Saftportionen unternommen, die in verschiedenen Zeitintervallen aus einer und derselben Pflanze gewonnen wurden. Die dabei erzielten Resultate sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich. Es wurden jedesmal vier oder fünf Blätter abgeschnitten.

Nummer der Operation:	Daten, an welchen die Operationen erfolgten:	Trocken-substanz:
1	13. März	8,20%
2	6. April	13,75%
3	8. April	16,10%
4	13. April	16,08%
5	5. Mai	20,54%
6	10. Mai	25,55%

Aus der angeführten Tabelle ersieht man, daß das sukzessive Abschneiden der Blätter nicht ohne Einfluß auf die Biologie der Pflanze und also auch auf die Eigenschaften des Saftes bleibt.

VI. Darstellung und Reinigung des Aloins und seine Eigenschaften.

Um das Aloin darzustellen und es zu reinigen, wandte ich zunächst die Methode von Pedersen[1]) an, die darin besteht, daß dasselbe aus der Droge mit einer gleichen Gewichtsmenge absoluten Alkohols extrahiert wird. Die alkoholische Lösung wurde eingedampft und es bildete sich nach einigen Tagen ein krystallinischer Rückstand, der alle Reaktionen des Aloins, die Bornträger'sche miteinbegriffen, gab. Später zog ich die alte Methode von Léger vor, die leicht modifiziert wurde und mir sehr gute Resultate lieferte. Ich behandelte nämlich die Aloë (ich will hier bemerken, daß zur Gewinnung des Aloins immer die aus dem Safte hergestellte Droge verwandt wurde) mit gleicher Menge von reinem Methylalkohol und ließ den so erhaltenen Brei während einer kurzen Zeit stehen. Auf 50—60° gebracht, löste sich dieser Brei und nun wurde in kleinen Portionen Chloroform zugefügt, bis dessen Menge das Fünffache des dazu gebrauchten Alkohols erreichte; das Gemisch teilte sich dabei in zwei Schichten: einen oberen braunen Ring und eine untere Schicht von zitronengelber Farbe. Dieser

[1]) Pedersen, Inaugural-Dissertation, Bern 1898, S. 21.

untere Teil wurde mittelst eines Scheidetrichters vom oberen getrennt und auf dem Wasserbade destilliert. Das Destillat, das Chloroform und Methylalkohol enthielt, wurde nochmals dazu verwendet, um mit dem im Trichter zurückgebliebenen ungelösten Teil geschüttelt zu werden; diese Operation wiederholte man mehrere Male (8—9 mal und mehr), so lange das zur Extraktion gebrauchte Gemisch noch eine gelbe Farbe annahm. Auf diese Weise schwand allmählich der braune Ring. Wenn man nun den Destillationsrückstand bis zur sirupartigen Konsistenz eindampfte, bekam man eine zähe dunkelbraune Flüssigkeit, die im Exsikkator über Schwefelsäure gehalten sich bald in eine schöne krystallinische Masse verwandelte, in welcher die Krystalle in Form von Drusen angehäuft waren.

Das so erhaltene Aloin ist aber ziemlich unrein und gibt infolge beigemischten Emodins eine sehr intensive Borntträger'sche Reaktion. Es handelt sich also darum, dasselbe von der Mutterlauge und von Emodinverunreinigungen zu befreien. Nach vielen resultatlosen Versuchen bediente ich mich dazu schließlich einer Methode, die der von Küylenstjerna[1]) angegebenen gleicht, und zwar wurde das krystallisierte Aloin mehrmals mit kaltem absoluten Alkohol gewaschen, der die Farbstoffe vollkommen entfernte. Nun wurde das Aloin auf kalt gehaltenem Filter gesammelt und zwischen mehrmals gewechseltem Filtrierpapier stark zusammengepreßt. Alle diese Operationen müssen rasch gemacht werden.

Das so erhaltene Aloin, zweimal aus kochendem absolutem Alkohol umkrystallisiert, erscheint nicht gelb, wie es die von allen anderen Autoren beschriebenen Aloine sind, sondern schneeweiß und in schön ausgebildeten, selbst mit unbewaffnetem Auge erkennbaren prismatischen Krystallen.

Zum Schluß wurden diese Krystalle noch nach dem Verfahren von Pedersen[2]) mit Aether gewaschen, um eventuelle Spuren von Emodin zu entfernen, welche Methode der komplizierteren, von Léger für die Trennung seines Isobarbaloins angegebenen, vorzuziehen ist.

Das von mir dargestellte weiße Aloin, das ich von nun an, mich auf die von Shenstone[3]) vorgeschlagene Benennungsweise der verschiedenen Aloine stützend, der Kürze halber als *Sicaloin* (Aloin aus der Aloë von Sizilien) bezeichnen will, erhält

[1]) Arch. d. Pharm. Bd. 241, S. 689.
[2]) Arch. d. Pharm. Bd. 236, S. 205.
[3]) Pharm. Trans. 3, 13, S. 461—465.

sich, nachdem es in Kohlendioxyd-Atmosphäre getrocknet wurde, vollkommen unverändert an der Luft und bleibt weiß; auch erhält es im Laufe der Zeit nicht die Fähigkeit die Bornträger'sche Reaktion zu geben, wie das Tschirch und Pedersen[1]) am Socaloin beobachten konnten, dessen Krystalle schon nach einigen Stunden des Verbleibens an der Luft diese Reaktion mit positivem Resultate liefern konnten, und wie das auch von W. Stoeder[2]), Léger und vielen anderen Autoren für die verschiedenen Aloine beschrieben wurde.

Das Sicaloin ist löslich in Wasser, noch besser in Aethylalkohol, Methylalkohol, Essigsäure und Pyridin, ohne jedoch diesen Lösungsmitteln irgend eine Farbe zu verleihen; in Salmiakgeist, in Kali- oder Natronlauge, wie auch in Salzsäure löst es sich ebenfalls, aber mit einer schwachen Gelbfärbung, in Schwefel- und Salpetersäure mit einer rötlichen Farbe; unlöslich ist es dagegen in Benzol, Schwefeläther und Essigäther.

Aus den folgenden Tabellen ersieht man das Verhalten des Sicaloins einigen wichtigeren Reagentien gegenüber, im Vergleich mit dem respektiven Verhalten einiger anderen früher untersuchten Aloine.

Aloine	Farbe der wässerigen Lösung		Cuproreaktion		Klunge'sche Reaktion	
	kalt	warm	kalt	warm	kalt	warm
Nataloin	farblos	kirschrot	gelbgrün	gelb	gelbgrün	gelbgrün
Socaloin	gelb	gelb	„	„	„	„
Capaloin	„	„	„	„	„	„
Feroxaloin . . .	„	gelb int.	gelb	gelbbraun	„	„
Barbaloin . . .	hellgelb	gelb	gelbgrün	gelbgrün	„	„
Sicaloin . . .	farblos	farblos	farblos	grünlich	farblos	farblos

Aloine	Jodsäure-Reaktion	Schouteten-sche Reaktion	Bornträger'sche Reaktion (Ammoniakfärbung) geschüttelt	
			mit Aether	mit Benzol
Nataloin	hellkirschrot	negativ	negativ	gelb
Socaloin	gelb int.	Fluoreszenz	gelb	„
Capaloin	gelbbräunlich	„	„	„
Feroxaloin	gelb	„	„	„
Barbaloin	„	„	negativ	„
Sicaloin	negativ	negativ	„	negativ

[1]) Arch. d. Pharm. Bd. 236, S. 200—212.

[2]) C. R. de l'Acad. des Sciences 1899, Bd. I, S. 691.

VII. Quantitative Bestimmung der Aloë-Bestandteile.

Bevor ich zur Darlegung der Resultate von Analysen des Sicaloins schreite, will ich noch kurz das Ergebnis einer Bestimmung der einzelnen Bestandteile in der Aloëdroge von Sizilien mitteilen.

Es wurden in 100 Teilen gefunden:

Harze, amorphe, in Wasser unlösliche Substanzen usw.	1,90
Emodin	0,08
Sicaloin	85,50
Asche	4,50
Wasser	8,02
	100,00.

Wie daraus ersichtlich, ist die aus dem eingedampften Safte dargestellte Aloë sehr reich an Aloin.

VIII. Krystallwasser des Sicaloins.

Ueber das Krystallwasser der verschiedenen Aloine existieren viele Angaben. Die neuesten sind die von Groenewold[1], wonach das Barbaloin mit $3\frac{1}{2}$ Molekül Wasser krystallisieren dürfte. Das Aloin wurde in dieser Bestimmung bei 100° in der Leere und bei 110° im Wasserstoffstrome getrocknet. Etwas später beobachtete Pedersen[2], daß wenn man das Aloin längere Zeit über Schwefelsäure trocknet, es 7,15% Wasser verliert: das würde auf die Formel $C_{16}H_{16}O_7$ bezogen, $1\frac{1}{2}$ Molekül Wasser entsprechen. Im Wasserstoffstrome bei 100° getrocknet, verliert es 15,5%, das heißt 3 Moleküle Krystallwasser. Léger[3] gibt für das Barbaloin verschiedene Werte an in bezug auf die Menge des Krystallwassers; daher sind von den beiden Formeln, die er ihm zuschreibt, die eine mit einem Molekül Wasser ($C_{16}H_{16}O_7 + H_2O$), die andere mit zwei ($C_{16}H_{16}O_7 + 2\,H_2O$). Was das Socaloin anbetrifft, so fand Pedersen[4], daß dasselbe, im Wasserstoffstrome getrocknet, 13,24% Wasser verliert: das würde auf die schon von Flückiger[5] aufgestellte Formel $C_{34}H_{38}O_{15}$ bezogen, fünf Molekülen Krystallwasser entsprechen.

Für das Nataloin haben wir die Angaben von Groenewold, welcher annahm, daß es mit einem oder anderthalb Molekül

[1]) Inaugural-Dissertation, Marburg 1889.
[2]) Arch. d. Pharm. Bd. 236, S. 208.
[3]) Journ. de Chim. et Pharm. 1897, VI., 153.
[4]) Arch. d. Pharm. Bd. 236, S. 211.
[5]) Pharm. Journ. and Transact. 3 lez. II., S. 193—196.

Wasser krystallisiere, denn er sah, daß es beim Erwärmen auf 110° im Wasserstoffstrome 3,25% verlor. Spätere Untersuchungen von Tschirch und Klaveneß[1]) ergaben, daß bei dieser Behandlung das Nataloin sich stark verändere, so daß dieselben Autoren glauben, daß es überhaupt kein Krystallwasser besitze.

Was das Feroxaloin betrifft, so sah Aschan[2]). daß es bei 100° 3,83% Wasser verliere und er glaubt deshalb, daß es mit einem Molekül Wasser krystallisiere.

Ich habe dreimal die Menge von Krystallwasser bestimmt, welches das Sicaloin über Schwefelsäure verlor und ich konnte dabei folgende Werte finden: 4,80 — 5,05 — 4.90%; sie entsprechen etwa einem Molekül Krystallwasser, wenn man diese Werte auf die weiter unten angeführte Formel berechnet. Ich muß aber bemerken, daß solche Bestimmungen ziemlich schwer auszuführen sind und zwar wegen der sehr großen Hygroskopizität des Sicaloins, das schon während des Abwägens Wasser anzieht und daher rasch sein Gewicht verändert. Dasselbe Verhalten wurde auch von Pedersen[3]) für das Barbaloin beschrieben.

Um den Gewichtsverlust des auf 100—110° gebrachten Sicaloins zu bestimmen, wurde die Substanz in eine Liebig'sche Röhre eingeführt und langsam im Kohlendioxydstrome erwärmt. Wie es scheint, bleibt das Sicaloin auch bei 110° unverändert, wenn die Wärmeeinwirkung von kurzer Dauer ist; wenn man dagegen die Erwärmung längere Zeit fortsetzt, so wird es angegriffen, die Krystalle verlieren ihr glänzendes Aussehen und werden braun. Die Gewichtsabnahme des Sicaloins bei 110° schwankte in den verschiedenen Bestimmungen zwischen 3,89—4,10%.

Im ganzen verliert das Aloin, das zunächst über Schwefelsäure und später noch bei 110° getrocknet wurde, im Mittel 8,60 bis 8,65% Wasser. Nach der Formel $C_{15}H_{20}O_7$ für anderthalb Molekül Wasser berechnet, bekommt man den Wert von 8,65%.

IX. Elementaranalyse des Sicaloins.

Gleich bei den ersten drei Verbrennungen konnte ich beobachten, daß das bei 110° im Kohlensäurestrome getrocknete Aloin in allen drei Fällen nicht übereinstimmende Resultate lieferte. Dieser Umstand konnte eventuell von einer mehr oder weniger

---

[1]) Arch. d. Pharm. Bd. 239, S. 231.
[2]) Arch. d. Pharm. Bd. 241, S. 340.
[3]) loc. cit. S. 208.

tiefen Spaltung des Aloins infolge intensiver Wärmeeinwirkung herrühren.

Wie ich nun aus den Literaturangaben ersehen konnte, kamen auch Tschirch und Klaveneß zu denselben einander widersprechenden Resultaten, als sie das bei 110° im Wasserstoffstrome getrocknete Nataloin analysierten. Im weiteren zog ich daher vor, zur Analyse nur dasjenige Aloin zu verwenden, das zunächst im Exsikkator über Schwefelsäure und in Anwesenheit von Kohlendioxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann nur sehr kurze Zeit bei 100° gehalten wurde. Das auf diese Weise behandelte Aloin ergab bei zwei Verbrennungen im Sauerstoffstrome folgende Werte:

1. 0,1732 g Substanz gaben 0,3662 g CO_2 und 0,1023 g H_2O.
2. 0,1285 g Substanz gaben 0,2726 g CO_2 und 0,0790 g H_2O.

	Also gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	im Mittel:	$C_{15}H_{20}O_7$:
C	57,62	57,82	57,72%	57,69%
H	6,52	6,77	6,64%	6,64%

Die von verschiedenen Autoren für verschiedene Aloine aufgestellten Formeln weisen bedeutende Differenzen auf. Die am meisten angenommene ist noch die alte Formel von Léger, $C_{16}H_{16}O_7$, die auch von Tschirch und Hoffbauer für die aus Methylalkohol und Chloroform krystallisierten Barbaloin und Curaloin bestätigt wurde; sie wurde auch für dieselben aus Alkohol umkrystallisierten Aloine von Tschirch und Pedersen gefunden, wie auch von Groenewold für das aus Alkohol umkrystallisierte Barbaloin; dieselbe Formel wurde auch für das durch Umkrystallisieren aus Alkohol dargestellte Capaloin von Tschirch und Klaveneß nachgewiesen. Aber außer dieser mehr oder weniger allgemein angenommenen Formel existieren noch viele andere, so z. B. $C_{34}H_{18}O_7$ (Stenhouse) für Barbaloin und Curaloin, krystallisiert aus Wasser: $C_{48}H_{60}O_{21}$ (Treumann) für dieselben Aloine aus Alkohol: $C_{31}C_{38}O_{15}$ (Flückiger) für Socaloin aus Methylalkohol usw.

Eine sich derjenigen vom Sicaloin nähernde Formel wurde von Liebelt dem aus Alkohol krystallisierten und bei 100° (wie auch in unserem Falle) getrockneten Barbaloin zugeschrieben, und zwar $C_{15}H_{16}O_7$. Letztere Formel wird auch von Sommagura für Socaloin aufgestellt. Daß aber das Sicaloin von Barbaloin, das ebenfalls aus derselben Pflanze *Aloë vulgaris* gewonnen

wird, unterschieden werden muß, erhellt daraus, daß ersteres außer seinem schneeweißen Aussehen noch die Anwesenheit einer Oxymethylgruppe in seinem Aufbau, wie wir gleich sehen werden, aufweist.

X. Bestimmung der Oxymethylgruppe.

Léger[1]) konnte weder im Barbaloin noch im Capaloin Oxymethylgruppen finden. Dasselbe negative Resultat hatte auch Aschan beim Feroxaloin[2]), er fand es aber in einem Aloin vom Cap, dessen Herkunft jedoch unsicher war[3]). Tschirch und Klaveneß fanden Oxymethyle im Nataloin[4]), im Capaloin, im Ugandaloin[5]). Küylenstjerna[6]) fand diese Gruppe im Capaloin, das er nach der Léger'schen Methode extrahierte, mit kaltem absolutem Alkohol wusch und aus Methylalkohol, aber auch aus Aethylalkohol und aus Aceton, umkrystallisierte.

Auch Groenewold[7]) konnte feststellen, daß das Nataloin sich vom Barbaloin durch Anwesenheit einer Oxymethylgruppe unterscheidet.

In zwei Bestimmungen, die nach dem Zeisel'schen Verfahren ausgeführt wurden, konnte ich folgende Resultate erzielen:

0,1903 g Substanz gaben 0,1371 g AgJ = 9,50% $O.CH_3$.
0,1831 g Substanz gaben 0,1339 g AgJ = 9,66% $O.CH_3$.

Für $C_{15}H_{20}O_7$ berechnet, bekommt man 9,93% für ein Oxymethyl. Daraus folgt, daß das Sicaloin eine Oxymethylgruppe enthält, welche Eigenschaft es näher dem Nataloin, Capaloin und Ugandaloin bringt.

XI. Schlufsfolgerung.

Durch meine Untersuchungen glaube ich bewiesen zu haben, daß man aus der spontan auf Sizilien vegetierenden, Aloë vulgaris eine an Aloin (Sicaloin) sehr reiche Droge gewinnen kann, und daß dieses Aloin sich vom Barbaloin, das aus derselben auf Barbados und anderwärts kultivierten Pflanzenart gewonnen wird, in bezug auf dessen Zusammensetzung wie auch seine sonstigen Eigenschaften, unterscheidet.

[1]) Zit. nach Aschan, Arch. d. Pharm. Bd. 241, S. 343.
[2]) Ibid. Bd. 241, S. 345.
[3]) Ibid. Bd. 241, S. 355.
[4]) Ibid. Bd. 239, S. 234.
[5]) Ibid. Bd. 239, S. 245.
[6]) Ibid. Bd. 241, S. 689.
[7]) Arch. d. Pharm. (3), 28, S. 115.

Daher scheint es möglich, daß alle bisher bei den Aloinen angetroffenen Verschiedenheiten nicht nur von den verschiedenen Darstellungsweisen der Droge herrühren, sondern zum großen Teil, von den verschiedenen Lebensbedingungen bedingt werden, unter welchen diese Pflanze angetroffen wird.

Was weiter den Reichtum der Aloë von Sizilien an Aloin anbetrifft, so würde daraus folgen, daß die Kultivation dieser Pflanze in Sizilien eventuell von Nutzen werden könnte, wie das auch schon von Müller[1]) behauptete, nämlich, daß „die Aloë eine von denjenigen Pflanzen wäre, die auch in außertropischen Gegenden mit guten Aussichten auf Erfolg zu industriellen Zwecken kultiviert werden könnte".

Mitteilungen aus der pharmazeutischen Abteilung des chemischen Instituts der Königlichen Universität zu Münster i. W.

Ueber eine Klebmasse aus einer römischen Bronzekapsel.

Von Georg Kaßner.

(Eingegangen den 19. I. 1909.)

Unter den in Haltern i. W. ausgegrabenen Gegenständen aus der Römerzeit befindet sich auch eine flache Bronzekapsel, welche ein Gewebe einschloß, auf welchem ein Glasmedaillon ruhte. Das Gewebe ist mit einer besonderen Klebemasse in der Kapsel befestigt. Eine Ansicht der beiden Kapselhälften und des von ihnen umschlossen gewesenen Glasmedaillons sind nachstehend abgedruckt.

Das Glasmedaillon stellt ein Medusenhaupt dar und in der einen Kapselhälfte bietet sich der Anblick der im Innern befindlichen Gewebereste, deren Textur deutlich zu erkennen ist.

Herr Professor Koepp, der Leiter jener Ausgrabungen, stellte mir ein kleines Stück dieser Masse behufs Untersuchung zur Verfügung, wofür ich ihm an dieser Stelle besten Dank sage.

---

[1]) Ferd. von Müller, Select extra-tropical plants readily eligible for industrial culture.

Die Masse stellt eine verhältnismäßig leichte Substanz von grünlicher Farbe vor. Indessen erstreckt sich die Färbung nur auf die Oberfläche der Substanz, denn im Innern ist sie von hellgraugelbem Aussehen.

Die Farbe der dünnen, grünen Rindenschicht rührt offenbar von einer Kupferverbindung her, welche sich mit der Zeit aus Bestandteilen der Masse und den von der Bronze losgelösten Kupferteilchen gebildet hatte.

Es schien mir nun zunächst von Wichtigkeit, den Schmelzpunkt der Substanz festzustellen, welche ich von vornherein für einen wachsartigen Körper hielt, obwohl sie sich sehr brüchig und mürbe erwies.

Es wurde daher nach dem Abschaben der grünen Rindenschicht ein Splitter aus dem Innern des Stückes auf dem Uhrglas geschmolzen und in ein beiderseits offenes Kapillarröhrchen eingesogen. Der im Wasserbade durch allmähliches Erhitzen zum Schmelzen gebrachte Körper wurde indessen zu meiner Verwunderung erst bei 95—97° C. flüssig, während Wachs bei 63—64° C. schmilzt.

Ich sah daher in gewissen Beimengungen die Ursache der Schmelzpunkterhöhung und suchte dieselben durch Auflösen der Substanz in Chloroform und durch Eindampfen des filtrierten Chloroformauszuges zu entfernen.

Die in Chloroform eingetragene Masse schwamm lange Zeit in Brocken auf dem Lösungsmittel herum, erst bei gelindem Erwärmen verschwanden die Stücke und ließen eine schmutzig graue feinpulverige Materie zurück, welche auf dem Filter verblieb. Der Betrag daran war nur gering.

Der Chloroformauszug war farblos. Nach dem Verdampfen desselben resultierte ein blaßgrün gefärbter Rückstand, von welchem der Schmelzpunkt in derselben Weise wie bei der ungereinigten Substanz ermittelt wurde. Er lag genau bei 65,5° C.; das Wiedererstarren trat bei 64° C. ein.

Es wurde auch das spezifische Gewicht der durch Chloroform gereinigten Substanz festgestellt, indem kleine Splitter derselben in Wasser geworfen wurden, worauf so lange Zusatz von Alkohol erfolgte, bis sie in jeder Lage in dem verdünnten Weingeist schwammen.

Das spezifische Gewicht des letzteren war dann auch das der fraglichen Substanz. Es ergab sich auf diese Weise mit Hilfe der Westphal'schen Wage das spez. Gew. 0,968.

Glasmedaillon.

1, 3–21: Glas
1a, 1b Bronze
2 Carneol (nach dem Abdruck)
22, 23 Blei
24 Stein

1 fast natürliche Größe
2 natürliche Größe
3–24 ca. 1 : 2

1a

1

1b

2

Außenansicht der Kapsel

Innenansicht der Kapsel.

Funde von Haltern

(Glas, Bronze, Blei, Stein)

Da nun die ursprüngliche Masse lockerer und daher auch leichter erschien, wurde ein Stück der von der grünen Rinde befreiten Rohsubstanz in derselben Weise behandelt, wobei ich das spez. Gew. 0,900 feststellte.

Es mußte aber hierbei rasch verfahren werden, denn kaum war ich mit der Bestimmung fertig, so stellte sich an dem schwimmenden Objekt eine reichliche Gasentwickelung ein, indem die durch den Alkohol aus dem Innern verdrängte Luft in Gestalt einer Wolke feinster Bläschen aus der Substanz nach oben stieg. Die Differenz der spezifischen Gewichte 0,968 und 0,900 ist also ein Ausdruck für die Menge der in der Volumeneinheit der Rohsubstanz enthaltenen Luft, durch deren Anwesenheit die Masse die schon erwähnte mürbe und zerreibliche Beschaffenheit erhalten hatte.

Dabei ist die Beimengung der geringen Menge der in Chloroform nicht löslichen Materie unberücksichtigt geblieben, welche übrigens spezifisch schwerer ist, da sie in dem Alkohol vom spez. Gew. 0,900 untersank. Die mit Chloroform gereinigte und nach dem Schmelzen wiedererstarrte Substanz war dagegen von dichter Beschaffenheit, erwies sich formbar und nahm beim Reiben mit einem glatten Körper Glanz an.

Alle diese Befunde zeigen deutlich, daß die fragliche Substanz nichts anderes als Bienenwachs ist, welche nur durch eine geringe Menge fremder Substanz verunreinigt ist.

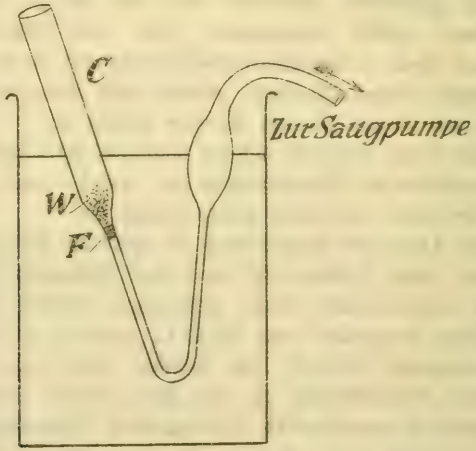
Das Deutsche Arzneibuch IV gibt als Kriterien für Cera alba das spez. Gew. 0,966—0,97 und den Schmelzpunkt ca. 64° C. an. Der im vorliegenden Falle gefundene höhere Schmelzpunkt der gereinigten Substanz von 65,5° C. spricht nicht gegen den von mir gezogenen Schluß, da infolge des gegen 1900 Jahre betragenden Aufenthaltes in der Erde leicht etwas von den einen niedrigeren Schmelzpunkt bedingenden Gemengteilen des Wachses verloren gegangen sein kann. Dies mag zunächst von der Palmitinsäure gelten, welche vielleicht als Kupfersalz noch in der grünen Rindenschicht enthalten ist, deren Natur wegen der geringen Menge nicht näher festgestellt werden kann.

Dagegen war der hohe Schmelzpunkt (ca. 95—97° C.) der ungereinigten Substanz höchst auffallend. Es entstand zunächst der Gedanke, daß vielleicht der Hauptbestandteil des Bienenwachses mit der Zeit eine Umlagerung erfahren habe, welche zu einem Stoff mit höherem Schmelzpunkt führt, welcher aber beim Lösen und Abdampfen mit Chloroform wieder zu dem ursprünglichen Wachskörper wird.

Mir schwebten dabei Verhältnisse vor, wie sie unlängst A. Bömer[1]) bei den Glyzeriden der Fette und Oele beobachtet hatte, bei denen er einen doppelten Schmelzpunkt fand, dessen Ursache das Vorhandensein zweier physikalisch isomerer Modifikationen der Glyzeride, einer labilen und einer stabilen ist.

Indessen erwies sich diese Annahme als irrig, da es gelang, aus dem geschmolzenen Wachs im Kapillarröhrchen eine kleine Probe abzufiltrieren, deren Schmelzpunkt bei 65° C. lag. Es war somit nur die beigemengte Substanz die Ursache, daß in der ungereinigten Probe ein scharfer Schmelzpunkt nicht wahrgenommen werden konnte bezw. ein zu hoher beobachtet wurde.

Zur Filtration bediente ich mich folgender Vorrichtung: In ein an dem einen Ende erweitertes und im Winkel gebogenes Kapillarröhrchen *C* (vergl. Abbildung) ist bei *F* ein kurzer Pfropf aus schwedischem Filtrierpapier mittelst eines Platindrahtes ein-



gestampft worden. Bei *W* ist die zerbröckelte rohe Substanz eingefüllt, von welcher nur eine kleine Probe zur Verfügung stand. Das Kapillarrohr befand sich in einem mit heißem Wasser gefüllten Becherglase und war am anderen Ende mit der Luftpumpe verbunden. So gelang es, nach einiger Zeit in den unteren Teil des Röhrchens einige kleine Tröpfchen filtrierten Wachses hinabzusaugen, welche den richtigen Schmelzpunkt (ca. 65° C.) zeigten.

[1]) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1907, XIV. Band, S. 90. „Beiträge zur Kenntnis der Glyzeride der Fette und Oele".

Was nun die lockere, mit Luft durchsetzte Lagerung des alten Wachses aus der Römerzeit anbelangt, so könnte dessen Porosität auf mehrere Umstände zurückgeführt werden. Man kann nämlich zunächst annehmen, daß aus dem Bienenwachs mit der Zeit gewisse Bestandteile durch Verflüchtigung, Lösung oder durch Oxydation verschwunden sind, welche vorher in gleichförmiger Mischung die Zusammensetzung des Wachses bildeten, sodaß an ihrer Stelle in dem starren Objekt kleine Hohlräume auftreten mußten. Es wäre aber auch denkbar, daß das Wachs mit einer fremden organischen Substanz, z. B. etwa Stärke, in Form von Mehl zusammengeknetet oder vielleicht auch mit Pollenkörnern noch reichlich durchsetzt war, Substanzen, welche der Vernichtung durch Bakterien, Schimmelpilze u. dergl. in feuchter Luft sehr leicht unterliegen.

Je nach dem Gehalte an diesen Fremdkörpern mußte das Wachs dann nach deren Verschwinden lufterfüllte Hohlräume aufweisen.

Aus dem oben gefundenen Unterschiede der spezifischen Gewichte ergibt es sich, daß 1000 Volumina des altrömischen Wachses rund 68 Volumina Luft eingeschlossen enthalten, denen also unter der Annahme, daß sonst keine Veränderung stattgefunden hat, eine Beimischung von ebensoviel Raumteilen fremder Substanz[1]) (= 6,8 Volumprozent) entspräche.

Zusammenfassung.

Die zur Befestigung eines Medaillons in einer altrömischen, bei Haltern i. W. gefundenen Bronzekapsel benützte Materie besteht der Hauptsache nach aus Wachs, welches mit Luft durchsetzt und daher mürbe und brüchig geworden ist. Diese lockere Beschaffenheit hat das Wachs im Laufe der Zeit vermutlich dadurch erhalten, daß eine anderweitige, mit ihm ursprünglich vermischte oder geknetete Substanz durch Verwitterung oder Oxydation verschwunden ist, sodaß an ihrer Stelle kleine Hohlräume zurückblieben.

[1]) Anm. Abgesehen von der noch vorhandenen in Chloroform unlöslichen oder durch direkte Filtration zu beseitigenden Materie.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

217. Ueber das Quecksilberoxycyanid.

Von E. Rupp und S. Goy.

II. Mitteilung:

Umsetzung mit Halogen und Halogenverbindungen.

(Eingegangen den 28. I. 1909.)

Das Ergänzungsbuch III zum D. A.-B. enthält folgende Identitätsreaktion für Oxycyanid: „Wird eine kalt gesättigte Jodlösung des Salzes tropfenweise mit Kaliumjodidlösung versetzt, so entsteht langsam ein blaßroter Niederschlag von flimmernden Krystallblättchen, der auf weiteren Zusatz von Kaliumjodid farblos gelöst wird".

Die Reaktion ist in dieser Form von K. Holdermann[1]) beschrieben, jedoch nicht weiter untersucht worden. Wir fanden nun den anscheinend komplizierten Vorgang sich dahin auflösend, daß Quecksilberoxycyanid mit Jodkalium genau wie ein mechanisches Gemisch aus Quecksilberoxyd und Quecksilbercyanid reagiert.

Die Umsetzung zwischen Quecksilberoxyd und Jodkalium ist hinlänglich festgelegt und durch die von uns darauf begründete Titrierbarkeit von Quecksilberoxyd[2]) bekräftigt:

$$HgO + 2\,KJ + H_2O = 2\,KOH + HgJ_2,$$
$$HgO + 4\,KJ + H_2O = 2\,KOH + K_2HgJ_4.$$

Einer eingehenderen Behandlung bedarf die Umsetzung zwischen Quecksilbercyanid und Jodkalium. Vermischt man dieselben in Lösung, so tritt scheinbar keinerlei Veränderung auf. Engt man jedoch die mit äquimolaren Mengen bereitete Lösung ein, so erhält man mehrere Zentimeter lange atlasglänzende Nadeln, denen nach Liebig und Apjohn[3]) die Formel $HgCy_2.KJ$, nach Genther[3]) die Formel $Hg\begin{matrix}<^{Cy.KCN}\\ _{J}\end{matrix}$ oder $HgCy_2.HgJ_2.2\,KCy$ zukommen soll. In Lehrbüchern findet

[1]) Dieses Archiv 1905, 609.
[2]) Pharm. Ztg. 1908, No. 94
[3]) Dammer's Handbuch II., 2, 928.

man, soweit eine Umsetzung zwischen Quecksilbercyanid und Jodkalium überhaupt angenommen wird, zumeist das Liebig'sche Doppelsalz ins Auge gefaßt.

Es werden nun folgende Beobachtungen beweisen, daß keine einfache Doppelsalzbildung, sondern eine tiefergreifende Verlagerung der Atome stattgefunden hat, die allein durch die Tripelsalzform $HgCy_2.HgJ_2.2\,KCy$ zum Ausdruck gebracht wird.

Bringt man eine Lösung des neutral reagierenden und sehr säurebeständigen Quecksilbercyanids mit Jodkalium zusammen, so zeigt die Lösung:

1. Stark alkalische Reaktion.

2. Hohe Säureempfindlichkeit, indem selbst durch Essigsäure etc. Quecksilberjodid abgeschieden und Cyanwasserstoff in Freiheit gesetzt wird.

3. Nur die Hälfte des Cyans ist in dieser Weise durch Säuren abspaltbar, die andere Hälfte wird in der sauren Reaktionsflüssigkeit in Form von Quecksilbercyanid wiedergefunden.

Die Umsetzung zwischen Quecksilbercyanid und einer äquimolaren Menge Jodkalium muß daher folgende sein:

$$\text{I.}\quad 2\,HgCy_2 + 2\,KJ = \underbrace{[HgCy_2.HgJ_2.2\,KCy]}_{\substack{\text{Quecksilbercyanid-}\\ \text{jodidcyankalium.}}}$$

Die Cyankaliumkomponente verleiht der Lösung des Tripelsalzes die alkalische Reaktion, sowie die leichte Säurezersetzlichkeit:

$$\text{II.}\quad [HgCy_2.HgJ_2.2\,KCy] + 2\,H^{\cdot} = HgCy_2 + HgJ_2 + 2\,HCy + 2\,K^{\cdot}.$$

Die wässerige Lösung des Tripelsalzes reagiert gegen Lackmus alkalisch, gegen Phenolphthalein neutral, der hydrolytische Dissoziationsgrad der Cyankaliumkomponente wird also durch die Quecksilbercyanidkomponente stark gedrückt. Setzt man nun zur Lösung des Tripelsalzes nochmals Jodkalium, so erfolgt intensive Rötung des Phenolphthaleins, die Hydroxylionenkonzentration muß also gestiegen sein, was nur in folgender Weise möglich ist:

$$\text{III.}\quad [HgCy_2.HgJ_2.2\,KCy] + 6\,KJ = \underbrace{2\,K_2HgJ_4}_{HgJ_2.2\,KJ} + 4\,KCy.$$

Somit ist klargestellt, daß Quecksilbercyanid mit Jodalkalien sich in zweifacher Weise umsetzt: Mit mäßigen Jodidmengen entsteht nach Gleichung I Quecksilbercyanidjodidcyankalium, dessen Gegenwart sich durch Quecksilberjodidfällung bei Säuerung anzeigt (Gleichung II). Mit Jodalkaliüberschuß wird Quecksilbercyanid zu Quecksilberjodidjodkalium umgesetzt, dessen Lösung bei Säuerung klar bleibt und das gesamte Cyanion abgibt.

$$HgCy_2 + 4\,KJ = HgJ_2.2\,KJ + 2\,KCy,$$
$$HgJ_2.2\,KJ + 2\,KCy + 2\,H^{\cdot} = HgJ_2.2\,KJ + 2\,HCy + 2\,K^{\cdot}.$$

Auf dieser Umsetzung beruht die schon früher mitgeteilte acidimetrische Bestimmbarkeit von Quecksilbercyanid[1]).

Engt man nun solche mit Jodkaliumüberschuß versetzte Lösungen ein, so wird unerwarteterweise nicht Quecksilberjodidjodkalium, sondern wiederum das Tripelsalz $HgCy_2.HgJ_2.2\,KCy$ abgeschieden. Den Grund hierfür erkannten wir darin, daß das Tripelsalz auch aus Quecksilberjodid und Cyankalium hergestellt werden kann. Es liegt daher ein Gleichgewichtszustand vor:

$$2\,[HgJ_2.2\,KJ] + 4\,KCy \rightleftarrows [HgCy_2.HgJ_2.2\,KCy] + 6\,KJ.$$

Die beständigere feste Phase ist das Tripelsalz, die beständigere Lösungsphase das Quecksilberjodidjodkalium, so daß die Umsetzung von Quecksilbercyanid mit überschüssigem Jodkalium folgendermaßen präzisiert werden kann:

$$2\,HgCy_2 + 8\,KJ =$$
$$\underbrace{2\,[HgJ_2.2\,KJ] + 4\,KCy}_{\text{Lösungskörper.}} \rightleftarrows \underbrace{[HgCy_2.HgJ_2.2\,KCy]}_{\text{Bodenkörper.}} + 6\,KJ.$$

Auf Gleichung I und II ist die in nachfolgender Abhandlung beschriebene acidimetrische Bestimmung von Jodkalium fundiert.

$HgCy_2.HgJ_2.2\,KCy$: Wie aus Quecksilbercyanid + Jodkalium, so haben wir die Verbindung auch durch Eintragen von Quecksilberjodid in die heiße Lösung der doppelmolaren Cyankaliummenge dargestellt. Analysiert wurde letzteres Produkt.

$$2\,HgJ_2 + 4\,KCy = [HgCy_2.HgJ_2.2\,KCy] + 2\,KJ.$$

Cyanbestimmung titrimetrisch mit $^n/_{10}$ Jodlösung nach eigener Methode[2]).

1. Angewandt 0,1500 g, verbraucht 14,3 ccm $^n/_{10}$ Jod = 12,59% Cy gefunden.
2. Angewandt 0,1511 g, verbraucht 14,4 ccm $^n/_{10}$ Jod = 12,44% Cy gefunden.

Cyanbestimmung titrimetrisch mit $^n/_{10}$ HCl + KJ nach eigener Methode[3]).

1. Angewandt 0,1672 g, verbraucht 8,09 ccm $^n/_{10}$ HCl = 12,57% Cy gefunden.
2. Angewandt 0,1684 g, verbraucht 8,04 ccm $^n/_{10}$ HCl = 12,42% Cy gefunden.

Berechnet für $HgJ_2.HgCy_2\,2\,KCy$: 12,44% Cy.

[1]) Apoth.-Ztg. 1907, No. 51.
[2]) Dieses Archiv 243, 468.
[3]) Apoth.-Ztg. 1907, No. 51.

Quecksilberbestimmung gravimetrisch:

Angewandt 0,3846 g

Gefunden HgS 0,2148 g = 48,14% Hg gefunden

47,84% Hg berechnet.

Zur Agnostizierung der Umsetzungsprodukte des Tripelsalzes mit Säuren wurden 1,5 g Substanz mit verdünnter Essigsäure neutralisiert. 0,8 g Quecksilberjodid konnten direkt abfiltriert werden, hierauf wurde zur Trockene verdampft und mit Alkohol extrahiert. Ungelöst blieb hygroskopisches Kaliumacetat, aus der Lösung schossen lange Nadeln an, die sich, mit $^n/_{10}$ HCl + KJ titriert, als Quecksilbercyanid erwiesen.

Angewandt 0,1617 g, verbraucht $^n/_{10}$ HCl = 12,83 ccm =

20,64% Cy gefunden

für $HgCy_2$: 20,64% Cy berechnet.

Zur Ermittelung des durch Säure abspaltbaren Cyans wurden 4,19 g des Tripelsalzes mit 200 ccm $^n/_{10}$ Salzsäure übergossen und mit Wasser auf 300 ccm komplettiert.

25 ccm Filtrat mit Anwendung von Helianthin als Indikator titriert, erforderten zur Saturation überschüssiger Säure 8,3—8,35 ccm $^n/_{10}$ Lauge = 99 ccm pro toto. Nach der Berechnung mußte bei Abspaltung des Gesamtcyans alle Säure verbraucht werden, während bei einer Umsetzung nach Gleichung II 100 ccm Säure überschüssig sein mußten.

Zur Darstellung des Tripelsalzes aus sehr viel Jodkalium enthaltender Quecksilbercyanidlösung wurden 2 g Cyanid in 20 ccm Wasser heiß gelöst und dann 10 g Jodkalium zugefügt. Die Lösung bleibt mit Säure klar, beim Erkalten erscheinen die atlasglänzenden Blättchen des Quecksilbercyanidjodidcyankaliums, welche durch Säuren sofort zersetzt werden.

Cyanbestimmung jodometrisch:

1. Angewandt 0,1487 g, verbraucht 14,21 ccm $^n/_{10}$ Jod = 12,46% Cy gefunden.

2. Angewandt 0,1549 g, verbraucht 14,81 ccm $^n/_{10}$ Jod = 12,47% Cy gefunden.

Berechnet 12,44%.

Quecksilberoxycyanid + Jodkalium.

Die Umsetzung gleicht einer solchen von $HgO + HgCy_2$ mit Jodkalium und entspricht somit nach obigen Klarstellungen folgenden Gleichungen:

Bei Jodkaliummangel:

1. $HgO.HgCy_2 + 2\,KJ + H_2O = HgJ_2 + HgCy_2 + 2\,KOH.$

Bei ausreichendem Jodkalium:

2. $2\,HgO.HgCy_2 + 10\,KJ + 2\,H_2O =$
$2[HgJ_2.2\,KJ] + [HgCy_2.HgJ_2.2\,KCy] + 4\,KOH.$

Bei Jodkaliumüberschuß:

3. $HgO.HgCy_2 + 8\,KJ + H_2O = 2[HgJ_2.2\,KJ] + 2\,KCy + 2\,KOH.$

Bei Jodkaliummangel reagiert nur die Oxydkomponente. Die „flimmernden Krystallblättchen" der Holdermann'schen Identitätsreaktion bestehen somit lediglich aus Quecksilberjodid. Dessen zunächst auffällig erscheinende blaßrote Farbe besteht nur im Fällungsmomente und weicht sehr bald dem charakteristischen Scharlachrot.

Das nach Gleichung 2 entstehende Tripelsalz ist leicht isolierbar. Seine Gegenwart gibt sich durch die große Empfindlichkeit gegen Säuren, bezw. die dadurch veranlaßte Quecksilberjodidabscheidung zu erkennen.

Auf Gleichung 3 beruht unsere der Quecksilbercyanidbestimmung analoge acidimetrische Bestimmung des Quecksilberoxycyanids[1]). Die Gleichung gilt nur für den Lösungszustand. Engt man die Lösung ein, so wird als festes Reaktionsprodukt — auch bei Jodkaliumüberschuß — wie bei Quecksilbercyanid, nur das Tripelsalz abgeschieden:

$$2[HgJ_2.2\,KJ] + 4\,KCy \rightleftarrows [HgCy_2.HgJ_2.2\,KCy] + 6\,KJ.$$

Der Reaktionsverlauf läßt sich mikrochemisch verfolgen: Vermischt man auf einem Objektträger vorsichtig je einen Tropfen Oxycyanid- und Jodkaliumlösung, so sieht man zunächst rote Würfel von Quecksilberjodid auftreten und beim Abdunsten schießen die charakteristischen spießigen Krystalle von Quecksilbercyanid an. Setzt man nun ein Körnchen Jodkalium und wieder etwas Wasser zu, so erfolgt zunächst vollkommene Lösung und allmählich erscheinen die atlasschimmernden Blättchen des Tripelsalzes.

Das aus 10 g Oxycyanid und 6,7 g Jodkalium nach Gleichung 1 gewonnene Jodid und Cyanid lieferte folgende Analysendaten:

HgJ_2: Quecksilberbestimmung gravimetrisch.

Angewandt 0,5 g, gefunden HgS = 0,2557 g = 44,08% Hg.
Berechnet für HgJ_2 = 44,04% Hg.

$HgCy_2$ jodometrisch:

1. Angewandt 0,0945 g, $^n/_{10}$ Jodverbrauch 14,81 ccm = 20,5% Cy gefunden.

2. Angewandt 0,196 g, $^n/_{10}$ Jodverbrauch 31,12 ccm = 20,7% Cy gefunden.

Berechnet für $HgCy_2$ = 20,64% Cy.

Zur Isolierung des Cyanids war das alkalische Reaktionsgemisch nach der Sonderung des Jodids in einer Kohlensäure-

[1]) Pharm. Ztg. 1908, No. 44.

Atmosphäre eingedampft und dann mit absolutem Alkohol extrahiert worden. Der hygroskopische Extraktionsrest war qualitativ als Kaliumkarbonat zu erkennen.

Eine quantitative Kontrolle obiger Umsetzungsgleichungen ergab sich aus einer acidimetrischen Titrationsreihe. Hierzu wurden äquimolare Mengen von 2,34 g Oxycyanid und 0,83 g Jodkalium in je 300 ccm Wasser gelöst. Zur Titration von entbundenem Kali und Cyankalium mit $^n/_{10}$ Säure und Methylorange waren für je 15 ccm Oxycyanidlösung + der entsprechenden Jodkaliummenge erforderlich:

Berechnet 5 ccm $^n/_{10}$ HCl nach Gleichung 1, verbraucht 5,08 bis 5,15 ccm.

Berechnet 10 ccm $^n/_{10}$ HCl nach Gleichung 3, verbraucht 10,04 bis 10,07 ccm.

Bei Jodkaliummengen unter 2 Mol. und über 8 Mol. bleibt das Reaktionsgemisch während der Titration klar. Bei mittleren Jodkaliummengen wird durch die Titriersäure Quecksilberjodid aus dem Tripelsalze abgeschieden.

Eine isolierte Probe desselben wurde analysiert.

Cyanbestimmung jodometrisch:

1. Angewandt 0,1420 g, verbraucht 13,6 ccm $^n/_{10}$ Jod = 12,53% Cy.

2. Angewandt 0,1510 g, verbraucht 14,55 ccm $^n/_{10}$ Jod = 12,62% Cy.

Berechnet für $HgCy_2.HgJ_2.2\,KCy$ = 12,44% Cy.

Quecksilberbestimmung gravimetrisch als HgS:

Angewandt 0,2428 g, gefunden 0,1358 g HgS = 48,21% Hg.

Berechnet für $HgCy_2.HgJ_2.2\,KCy$ = 47,84% Hg.

Quecksilberoxycyanid + Jod.

Es sollte versucht werden, mit Zugrundelegung der Formel $O<\begin{matrix}HgCy\\HgCy\end{matrix}$ für das Oxycyanid einen völligen oder teilweisen Ersatz der Cyangruppen durch Jod herbeizuführen.

Die Reaktion verlief jedoch auch hier genau so, als ob ein Gemisch von Quecksilberoxyd und Quecksilbercyanid vorläge. Die Cyanidkomponente wird zu Jodcyan und Quecksilberjodid umgesetzt.

$$HgCy_2 + 4\,J = HgJ_2 + 2\,JCy,$$

die Oxydkomponente liefert gleichfalls Quecksilberjodid neben wechselnden Mengen von Quecksilberjodat:

$$6\,HgO + J_{12} = 5\,HgJ_2 + 1\,Hg(JO_3)^2.$$

Die Umsetzung von Oxycyanid mit Jod kann daher folgendermaßen formuliert werden:

$$6\,HgO.HgCy_2 + 36\,J = 11\,HgJ_2 + 12\,JCy + Hg(JO_3)^2.$$

Chlor und Brom liefern gleichfalls Halogencyan neben Quecksilberchlorid bezw. -bromid.

Vermischt man gepulvertes Jod mit Oxycyanid, so tritt alsbald der stechende Geruch von Jodcyan auf und das Gemisch rötet sich. Beim gelinden Erwärmen bildet sich ein dichter Flaum von Jodcyankrystallen. Verflüchtigt man diesen nebst überschüssigem Jod bei Wasserbadtemperatur und beobachtet das hochrote Reaktionsgemisch unter dem Mikroskop, so erkennt man zwischen den derben Quecksilberjodidkrystallen eine weiße, anscheinend amorphe Substanz vom Aussehen jener Einlagerungen, die sich im mikroskopischen Bilde von Quecksilberoxyd + Jod zeigen. Offenbar handelte es sich also um Merkurijodat. War dem so, dann mußte das von Jodcyan befreite Reaktionsgemisch aus angesäuerter Jodkaliumlösung Jod abscheiden, was in der Tat zutrifft. Durch titrimetrische Bestimmung des ausgeschiedenen Jods stellten wir dann weiter fest, daß die gebildete Jodatmenge keine ganz konstante ist.

Ein aus 4 g Jod und 2 g Oxycyanid bis zum Verdampfen allen Jods und Jodcyans auf dem Wasserbade erwärmtes Produkt ergab ein Präparat, von dem 0,3 g in 50 ccm Wasser und 1 g Jodkalium gelöst, nach Zusatz von 10 ccm verdünnter Schwefelsäure eine 6,1 ccm $^n/_{10}$ Thiosulfat äquivalente Jodmenge abschieden, entsprechend einem Gehalte von 0,02794 g $Hg(JO_3)_2 = 9{,}31\%$. (0,00458 g $Hg(JO_3)^2 =$ 1 ccm $^n/_{10}$ Thiosulfat.)

In alten und anderen Präparaten fiel er bis auf 6% ab. Theoretisch müßten 19,5% Jodat gebildet werden.

Bei unzulänglichen Jodmengen ist der Reaktionsverlauf derselbe, überschüssiges Oxycyanid bleibt unverändert.

Umsetzung mit Halogenwasserstoffsäuren.

Die resultierenden Produkte sind durchaus identisch mit denen aus Quecksilberoxyd und Quecksilbercyanid. Ihre Entstehung ist folgendermaßen zu formulieren:

1. $HgO.HgCy_2 + 2\,HCl = HgCl_2.HgCy_2 + H_2O$.
2. $HgO.HgCy_2 + 2\,HBr = HgBr_2.HgCy_2 + H_2O$.
3. $HgO.HgCy_2 + 4\,HJ = 2\,HgJ_2 + 2\,HCy + H_2O$.

Die nach Gleichung I und II entstehenden Doppelsalze sind von Liebig[1]) durch Zusammenkrystallisieren der Komponenten hergestellt worden. Auch mit solchen Präparaten waren die aus Oxycyanid gewonnenen Produkte durchaus identisch. Die betr. Doppelsalze sind überaus leicht (ca. 1 + 1) wasserlöslich. Sie sind daher nicht eigentlich krystallisiert, sondern nur in krystallinischen Massen erhältlich, betreffs deren wirklichem Doppelsalz-

[1]) Dammer's Handbuch, Bd. II, Abt. 2.

charakter man im Zweifel sein könnte, insoweit nicht die enorme gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung der Komponenten dafür spricht.

Bei der Darstellung der Doppelsalze aus Oxycyanid dürfen nur verdünnte Säuren in Anwendung gebracht werden, da sonst die Cyanidkomponente unter Blausäureabspaltung in Mitleidenschaft gezogen wird. Ein der Chlor- und Brom-Doppelverbindung analoges Jodidcyanid $HgJ_2.HgCy_2$ war weder aus den Komponenten, noch aus Oxycyanid darstellbar. Bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Oxycyanid tritt bei jeglicher Säurekonzentration und allen Arbeitskautelen Cyanwasserstoff auf, auch ist kein anderes Reaktionsprodukt als Quecksilberjodid aufzufinden, so daß die Umsetzung der Gleichung III entsprechen muß.

$HgCy_2.HgCl_2$: Saturiert man Oxycyanid mit verdünnter Salzsäure, so entspricht der Säurebedarf obiger Gleichung 1. Es beruht hierauf die Holdermann'sche Oxycyanidtitration[1]).

Die beim Einengen einer solchen Lösung resultierende Krystallmasse wurde auf ihren Cyangehalt geprüft.

Titration mit $^n/_{10}$ HCl unter KJ-Zusatz:

1. Angewandt 0,3161 g, verbraucht 12,26 ccm $^n/_{10}$ HCl = 10,09% Cy.
2. Angewandt 0,2512 g, verbraucht 9,75 ccm $^n/_{10}$ HCl = 10,09% Cy.

Berechnet für $HgCy_2.HgCl_2$: 9,99% Cy.

Bemerkenswert ist, daß wir aus einer siedend heißen Lösung äquimolarer Mengen von $HgCy_2 + HgCl_2$ durch langsame Abkühlung ganz reines Chlorid auskrystallisieren konnten. Nur bei sehr starkem Einengen erhält man Krystallmassen von der Zusammensetzung des Doppelsalzes, die ebensowohl isomorphe Mischungen darstellen können.

$HgCy_2.HgBr_2$: Wie das vorige Salz zu gewinnen. Das Krystallisationsvermögen ist so gering, daß man auch hier mehr den Eindruck einer äquimolaren Mischung hat.

Titration eines solchen Produktes mit $^n/_{10}$ HCl und KJ:

1. Angewandt 0,4846 g, verbraucht 16,17 ccm $^n/_{10}$ HCl = 8,676% Cy.
2. Angewandt 0,2988 g, verbraucht 10,20 ccm $^n/_{10}$ HCl = 8,876% Cy.

Berechnet für $HgCy_2.HgBr_2$: 8,496% Cy.

Weiteres, die Konstitution des Quecksilberoxycyanids betreffendes Material, wird in Bälde mitgeteilt werden.

---

[1]) Dieses Archiv 1905, 603.

218. Ueber eine acidimetrische Bestimmung von Alkalijodiden.

Von E. Rupp und F. Pfenning.

(Eingegangen den 28. I. 1909.)

In voriger Abhandlung ist die leichte Zersetzbarkeit des Quecksilbercyanids durch Jodkalium dargetan worden. Da hierbei ein Austausch des Cyanions gegen Jodion statt hat, und Alkalicyanide mit Anwendung eines säureunempfindlichen Indikators acidimetrisch titrierbar sind, so ergibt sich daraus eine einfache Bestimmungsweise für Alkalijodide. Man setzt dieselben mit überschüssigem Quecksilbercyanid in Reaktion und titriert aus dem gebildeten Quecksilbercyanidjodidcyankalium die Cyankaliumkomponente heraus.

$$2\,HgCy_2 + 2\,KJ = HgCy_2.HgJ_2.2\,KCy;$$
$$HgCy_2.HgJ_2.2\,KCy + 2\,HCl = HgCy_2 + HgJ_2 + 2\,KCl + 2\,HCy.$$

Die Titration kann keine direkte sein, da das fallende Quecksilberjodid eine Erkennung des Reaktionsendpunktes verhindert. Man wendet daher einen Ueberschuß von Säure an und titriert einen aliquoten Filtratteil mit Normallauge zurück.

Läßt man das im Tripelsalz enthaltene, aber keinerlei Umsetzung erleidende Quecksilbercyanid außer Betracht, so regelt sich der Säurebedarf nach folgendem einfachsten Ansatze:

$$HgCy_2 + 2\,KJ + 2\,HCl = HgJ_2 + 2\,HCy + 2\,KCl,$$

oder allgemein:

$$HgCy_2 + 2\,J' + 2\,HCl = HgJ_2 + 2\,HCy + 2\,Cl'.$$

Also:

2 KJ	bezw.	2 J′	= 2 HCl
1 KJ	bezw.	1 J′	= 1 HCl
166 g KJ	bezw.	127 g J′	= 1 HCl.

Zu nachstehenden Versuchen diente eine ca. 10%ige Lösung von Jodkalium, deren Jodidgehalt nach Rupp und Horn[1]) zu 9,982 g KJ in 100 ccm ermittelt worden war.

1—2 g Quecksilbercyanid wurden im 100 ccm-Kolben in ca. 50 ccm Wasser gelöst und 10 ccm der Jodkaliumlösung zugefügt. Die etwa ausgeschiedenen altasglänzenden Blättchen des

[1]) Dieses Archiv 1906, 408.

Tripelsalzes lösten sich durch vermehrten Wasserzusatz leicht wieder auf. Dann wurde mit 20 ccm halbnormaler Salzsäure vermischt und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Schließlich titrierten wir 50 ccm Filtrat nach Zusatz von Methylorange als Indikator mit halbnormaler Salzsäure auf Gelb. Der Umschlag ist durchaus präzis, und die Konstanz der Resultate eine dementsprechend gute. Phenolphthalein als Indikator ist naturgemäß unbrauchbar.

Die gewonnenen Resultate sind aus nachstehender Tabelle ersichtlich:

Angewandt			Verbrauch	Sollverbrauch	Gefunden
$HgCy_2$	KJ	$^n/_2$ HCl	an $^n/_2$ HCl	an $^n/_2$ HCl	KJ
1 g	10 ccm	20 ccm	12,01 ccm	12,01 ccm	100%
1 „	10 „	20 „	12,00 „	12,01 „	99,91 „
1 „	10 „	20 „	12,00 „	12,01 „	99,91 „
2 „	10 „	20 „	12,01 „	12,01 „	100 „
2 „	5 „	20 „	5,99 „	6,00 „	99,8 „
2 „	5 „	20 „	6,00 „	6,00 „	100 „

Eine gleiche Versuchsreihe wurde mit Anwendung von halbnormaler Schwefelsäure als Titriersäure durchgeführt. Die Resultate waren dieselben. Eine Einwirkung der Salzsäure auf das Quecksilbercyanid hat also unter den obwaltenden Versuchs- und Konzentrationsverhältnissen nicht statt.

Weiterhin haben wir untersucht, ob die Bestimmung durch Chlor- und Bromionen beeinflußt wird. Hierzu führten wir eine ähnliche Versuchsreihe wie die obige, mit gleichzeitigem Zusatze von Chlor- und Bromkalium, durch.

Angewandt			Zusatz	$^n/_2$ HCl-	$^n/_2$ HCl-
$HgCy_2$	KJ	$^n/_2$ HCl		Sollverbrauch	Verbrauch
1 g	10 ccm	20 ccm	1 g KCl	12,01 ccm	12 ccm = 99,90%
1 „	10 „	20 „	1 „ „	—	12 „ = 99,90 „
1 „	10 „	20 „	1 „ „	—	12 „ = 99,90 „
1 „	10 „	20 „	1 „ „	—	12 „ = 99,90 „
1 „	10 „	20 „	1 „ KBr	—	11,2 „ = 93,25 „
1 „	10 „	20 „	1 „ „	—	11,2 „ = 93,25 „
1 „	10 „	20 „	0,5 g „	—	11,7 „ = 97,40 „
1 „	10 „	20 „	0,5 „ „	—	11,7 „ = 97,40 „

Wie die Ergebnisse zeigen, sind Chlorionen in keiner Weise störend. Es ließ sich vielmehr konstatieren, daß das Chlorid vorzüglich ausflockend auf das bei der Säuerung des Reaktions-

gemisches niederfallende Quecksilberjodid wirkte. Wir empfehlen darum einen absichtlichen Chloridzusatz im Interesse der Filtrationserleichterung. Bei Gegenwart von Bromionen verläuft die Reaktion anscheinend durchaus normal. Bei der Titration ist jedoch der Farbenumschlag ein ganz allmählicher, und das Resultat wird ungenau. Abwesenheit von Bromionen ist also eine unerläßliche Bedingung, obschon Unterschiede zwischen Brom- und Chlorionen im Verhalten gegen Quecksilbercyanid sonst nicht hervortreten, die erwähnte Erscheinung also wohl auf eine beiläufige, nicht näher erkannte Reaktion, zurückzuführen ist.

In kurzer Zusammenfassung ist das Verfahren folgendes: In einem 100 ccm-Kolben löst man 1—2 g Quecksilbercyanid in 30—50 ccm Wasser, fügt hierzu die neutral reagierende Lösung von 0,5—1,5 g des Jodids, eine Messerspitze voll Chlorkalium sowie 25 ccm $^n/_2$-Salz- oder Schwefelsäure. Nach Ergänzung des Volumens auf 100 ccm wird in 50 ccm Filtrat nach Zusatz von zwei Tropfen 0,2%iger alkoholischer Methylorangelösung der Säureüberschuß zurücktitriert.

Als Titerflüssigkeiten können ebensowohl normale und viertelnormale Lösungen Anwendung finden. Man wird denselben nur die Jodidmenge in zweckentsprechender Weise anzupassen haben

1 ccm n.-Säure = 0,1270 g Jodion.
1 ccm $^n/_2$-Säure = 0,0635 g Jodion.
1 ccm $^n/_4$-Säure = 0,03175 g Jodion.

Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig.

Beiträge zur Beurteilung von Drogen.

Von Ernst Beckmann.
In Gemeinschaft mit Bernh. Held.

(Eingegangen den 4. II. 1909.)

Vor kurzem habe ich in Gemeinschaft mit P. Danckwortt gezeigt, wie man mit Hilfe der Kryoskopie den Gehalt der Drogen an flüchtigen Stoffen, z. B. ätherischen Oelen, bequemer und sicherer ermitteln kann, als durch die chemische Analyse[1]). Die Kryoskopie kann aber zur Charakterisierung jedweder Lösungen

[1]) Arch. d. Pharm. **245**, 211 (1907).

dienen, welche vermittelst gefrierbarer Lösungsmittel aus Drogen hergestellt werden.

Gewöhnlich pflegt man Auszüge, welche z. B. mit Wasser hergestellt sind, durch das spezifische Gewicht zu beurteilen. Dadurch erfährt man, ob eine Droge mehr oder weniger lösliche Bestandteile an Wasser abgibt, und es läßt sich beispielsweise feststellen, ob vielleicht die Droge schon vorher zum Teil oder vollständig mit Wasser extrahiert wurde. Ueber die Natur der extrahierten Bestandteile gibt aber die Erhöhung des spezifischen Gewichts wenig Aufschluß. So beteiligen sich die sogenannten Extraktivstoffe und salzartige Verbindungen in ähnlicher Weise. Die Gefrierpunktserniedrigung ändert sich wie das spezifische Gewicht ebenfalls proportional der Menge extrahierter Stoffe. Die Körper kolloiden Charakters wirken aber auf die Gefrierpunktserniedrigung nur wenig ein, während die Krystalloide, insbesondere die Salze, in der Hauptsache die Gefrierpunktserniedrigung bedingen. Man vermag also durch die Gefrierpunktserscheinungen über die Natur der gelösten Stoffe näheren Aufschluß zu erhalten.

Angenommen, man habe sich durch die Bestimmung des spezifischen Gewichts oder auf gewichtsanalytischem Wege durch Herstellung des Verdampfungsrückstandes über die Extraktmenge eines Auszuges ein Urteil gebildet, so erlaubt die Ermittelung der Gefrierpunktserniedrigung festzustellen, wie viel Moleküle krystalloidischer Stoffe in diesem Extrakt vorhanden sind, oder, was auf dasselbe hinauskommt, welches mittlere Molekulargewicht das Extrakt besitzt.

In analoger Weise vermögen wir durch die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit, welche im wesentlichen durch Salze sowie deren Bestandteile, Säuren und Basen, nicht aber durch Kolloide und andere organische Stoffe bedingt wird, die in Lösung gegangenen Bestandteile näher zu charakterisieren. Weiterhin läßt sich die größere oder geringere Leichtigkeit, mit der Extraktlösungen Kapillaren durchfließen, die sogenannte Zähigkeit oder innere Reibung, für die Charakterisierung von Extraktlösungen verwenden.

Heutzutage, wo die Zerkleinerung der Drogen immer mehr der Großindustrie überlassen wird, und die Untersuchung der Pulver auf mikroskopischem Wege wegen ihrer immer weiter gesteigerten Feinheit erschwert wird, erscheint es angezeigt, nach neueren Charakterisierungen Umschau zu halten. Die physikalischen Methoden kommen dabei zunächst in Betracht, weil sie so außerordentlich schnell und bequem ausführbar sind. Hat man sich

z. B. mit den Bestimmungen des Gefrierpunktes, der Leitfähigkeit und der inneren Reibung erst vertraut gemacht, so lassen sich dieselben ebenso bequem und rasch ausführen wie die Bestimmung des spezifischen Gewichts.

Hier sollen nur einige derartige Bestimmungen mitgeteilt werden, nicht um Normen für einzelne Drogen festzustellen, sondern um Anregung zu anderweitigen vergleichenden Bestimmungen in pharmazeutischen Laboratorien zu geben.

Selbstverständlich ist man beim Extrahieren von Drogen nicht auf das Wasser beschränkt. Will man z. B. über den Gehalt einer Droge an Harz oder fettem Oele Aufschluß erhalten, so wird man wie früher zur Bestimmung der ätherischen Oele zu organischen Lösungsmitteln wie Aethylenbromid, Menthol etc. übergehen.

Zur Herstellung der nachfolgend untersuchten wässerigen Auszüge wurde die Droge grob gepulvert und eine halbe Stunde mit Wasser auf dem Wasserbade digeriert. Nach dem Erkalten und Ersatz des etwa verdampften Wassers folgte die Entfernung der Droge durch Kolieren oder Filtrieren. Bei sämtlichen Auszügen entsprachen 15 Gewichtsteile Lösungsmittel einem Gewichtsteile angewandter Droge.

Um vergleichbare Werte zu erhalten, ist es natürlich nötig, immer dieselben Extraktionsbedingungen zu beobachten. Dagegen ist hier kein Wert darauf gelegt, eine völlige Extraktion zu erreichen. Handelt es sich darum, nicht bloß vergleichbare Werte zu erhalten, sondern solche, die sich auf das Gesamtextrakt beziehen, so ist natürlich die Droge erschöpfend mit dem Lösungsmittel zu behandeln. Um zu erfahren, durch welche Gewichtsmenge Extrakt die Erniedrigung, Leitfähigkeit oder innere Reibung bewirkt wird, kann das spezifische Gewicht als Anhaltspunkt dienen; sicherer aber dampft man einen Teil des Auszugs in einer Platinschale ein, trocknet bei 100° und wägt.

Wässerige Lösungen.

Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung.

Zu den Messungen der Gefrierpunktserniedrigungen kann sowohl der von mir angegebene einfache Gefrierapparat mit Handrührer[1]), wie auch der etwas bequemer und sicherer arbeitende mit elektromagnetischem Rührer[2]) verwendet werden. Wegen der

[1]) Vergl. Chemiker-Kalender, die Lehrbücher der Chemie, oder Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen.

[2]) Vergl. Arch. d. Pharm. 245, 213 (1907); Lehrb. d. organ. Chem. von A. F. Hollemann, 6. Aufl., S. 19. Leipzig, Veit & Co.

Kleinheit der in Betracht kommenden Temperaturdifferenzen erscheint die Anwendung eines in $^1/_{100}{}^0$ geteilten sogenannten Beckmann-Thermometers notwendig. Bei wässerigen Auszügen empfiehlt sich als Kühlmittel ein Gemisch von gesättigter Sodalösung mit Eis, welche infolge der Abscheidung eines Kryohydrates eine konstante Temperatur von -2^0 besitzt. Nach Abkühlen des Gefrierrohrinhaltes auf -1^0 wird das Gefrieren durch Einimpfen von Eis eingeleitet.

Zu den Versuchen ist so viel Lösung zu verwenden, daß dieselbe das Quecksilbergefäß des Thermometers völlig bedeckt. Dazu reichen 15 g immer aus. Kennt man die Menge Extrakt, welche in 100 g Lösungsmittel vorhanden ist, so ergibt sich das für das Extrakt charakteristische Molekulargewicht M nach der allgemeinen Formel

$$M = \frac{K.\%}{\Delta},$$

worin K die Gefrierpunktserniedrigung angibt, die durch das Grammmolekül Substanz bewirkt werden würde, für Wasser = 18,5°, Δ die beobachtete Depression oder Gefrierpunktserniedrigung in Celsiusgraden. Da die Gefrierpunktserniedrigung proportional mit dem Prozentgehalt steigt, ist in den folgenden Tabellen auch die Depression angegeben, welche 1%igen Extraktlösungen entsprechen würde.

Da in die wässerigen Drogenauszüge immer Gerbstoff übergeht, ist nach Entfernung desselben zur weiteren Charakterisierung des Extraktes die Depression nochmals bestimmt worden. Zur Beseitigung des Gerbstoffes wurden je 15 g Auszug mit 15 g gefälltem und bei 100° getrocknetem Bleihydroxyd geschüttelt und darauf zentrifugiert. Durch besondere Versuche war festgestellt worden, daß durch Bleihydroxyd selbst bei Aufschlämmen in Wasser eine in Betracht kommende Erniedrigung des Gefrierpunktes nicht bewirkt wird.

Aus nachstehender Tabelle ergibt sich, daß ein höherer Extraktgehalt durchaus nicht einer höheren Depression zu entsprechen braucht und mithin die Depressionen für 1%ige Extraktlösungen sehr verschieden ausfallen können. So finden wir z. B., daß dieselbe bei Granatrinde nur 0,032° beträgt, bei Kondurangorinde aber 0,075°, bei Kaskarillrinde 0,115°. Die Gesamtdepressionen sind bei den Blättern größer als bei den Rinden. Für 1%ige Extraktlösungen der Blätter zeigen sich ähnliche Differenzen, wie sie bei den Rinden beobachtet wurden; Sennesblätter mit oder ohne Harz gaben

Tabelle der Gefrierpunktserniedrigungen.
K = 18,5.

Lfde. No.	Name der Droge	Aus 100 g Droge extrahiert g	Extrakt in 100 g Wasser g	Depression Δ	Depression für 1%ige Extraktlösung Δ	M	Depression nach Bleifällung Δ	Rückgang der Depression durch Bleifällung
1	Cort. Cascarill., Kaskarillrinde	5,88	0,3920	0,045	0,115	161,2	0,035	22%
2	Cort. Chinae succirubr., Chinarinde . . .	10,46	0,6973	0,042	0,060	307,2	0,020	52%
3	Cort. Cinnamom. Cassiae, Kassiazimmtrinde	9,43	0,6287	0,032	0,051	363,5	0,027	16%
4	Cort. Cinnamom. Ceylan., Zeylonzimmtrinde	6,87	0,4580	0,063	0,138	134,5	0,040	37%
5	Cort. Frangulae, Faulbaumrinde	24,79	1,3128	0,072	0,055	424,7	0,037	49%
6	Cort. Granat., Granatrinde	33,36	2,2240	0,070	0,032	587,8	0,042	40%
7	Cort. Condurango, Kondurangorinde . .	17,99	1,1993	0,090	0,075	246,5	0,040	56%
8	Cort. Quercus, Eichenrinde	15,29	1,0194	0,050	0,049	377,2	0,020	60%
9	Cort. Quillayae, Quillayarinde	24,50	1,6334	0,080	0,049	377,7	0,066	18%
10	Fol. Digital., Fingerhutblätter	38,41	2,5607	0,238	0,093	199,0	0,120	50%
11	Fol. Menth. pip., Pfefferminzblätter . .	35,06	2,3374	0,215	0,092	201,1	0,122	43%
12	Fol. Sennae Tin., Sennesblätter	36,45	2,4300	0,195	0,080	230,5	0,097	50%
13	Fol. Sennae deres., Entharzte Sennesblätter	34,95	2,3300	0,190	0,081	226,9	0,138	27%
14	Fol. Stramon., Stechapfelblätter	27,41	1,8273	0,308	0,169	109,8	0,210	32%

ziemlich gleiche Depressionen, 0,08° bezw. 0,081°, Stechapfelblätter dagegen eine über doppelt so große von 0,169°. Der Rückgang in der Depression nach Behandlung mit Bleihydroxyd ist wieder bei den einzelnen Drogen verschieden und beträgt 16% bis 60%.

Die Bestimmung der Leitfähigkeit wird nach dem von W. Ostwald[1]) modifizierten Verfahren von Kohlrausch mit Meßbrücke und Telephon ausgeführt. Als Meßgefäß dient ein Zylinder aus Jenaer Glas mit kreisförmigen, feststehenden Elektroden. Die Leitfähigkeit wird zweckmäßig auf $^1/_{50}$ n-Chlorkaliumlösung als Einheit bezogen, deren Leitvermögen von der Größenordnung der Auszüge ist. Die in der Tabelle mitgeteilten Bestimmungen sind bei 25° ausgeführt. Unter F findet sich der Mittelwert von zwei Bestimmungen, welche bei zwei verschiedenen Widerständen gemacht sind, die eine Ablesung auf dem mittleren Teil der Meßbrücke gestatteten. Die Auszüge waren die gleichen wie bei den Gefrierpunktsbestimmungen; in der Tabelle sind auch die berechneten Leitfähigkeiten für 1%ige Extraktlösungen angegeben[2]).

Tabelle der elektrischen Leitfähigkeiten.

Lfde. No.	Name der Droge	Mittel von F	F für 1%ige Extraktlösung
1	Kaskarillrinde	0,4594	1,1720
2	Chinarinde	0,2413	0,3460
3	Kassiazimmtrinde	0,2092	0,3328
4	Zeylonzimmtrinde	0,3179	0,6940
5	Kondurangorinde	0,5989	0,4562
6	Faulbaumrinde	0,2924	0,1315
7	Granatrinde	0,5961	0,4970
8	Eichenrinde	0,1939	0,1902
9	Quillayarinde	0,5163	0,3161
10	Fingerhutblätter	1,544	0,6030
11	Pfefferminzblätter	1,686	0,7213
12	Sennesblätter	1,183	0,4868
13	Entharzte Sennesblätter	1,193	0,5120
14	Stechapfelblätter	2,639	1,4442

[1]) Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen; vergl. E. Beckmann, Forsch.-Ber. f. Lebensm. II, 367, 1895.

[2]) Von den geringen Aenderungen der Ionisation mit der Menge des Wassers ist bei diesen Umrechnungen abgesehen worden.

Vergleicht man die früheren Werte der Depression für 1%ige Extraktlösungen mit den entsprechenden Leitfähigkeiten, so findet man, daß der größeren Depression auch eine größere Leitfähigkeit entspricht, woraus hervorgeht, daß es im wesentlichen dieselben Substanzen, und zwar Salze sind, welche Depression und Leitfähigkeit bedingen. Die Werte kontrollieren sich also bis zu einem gewissen Grade gegenseitig.

Bestimmung der relativen inneren Reibung.

Die auf Wasser bezogene innere Reibung wird in dem kleinen von W. Ostwald[1]) angegebenen Apparate bestimmt, bei welchem die Zeit ermittelt wird, die eine bestimmte kleine Menge (ca. 3 ccm) Flüssigkeit braucht, um eine Kapillare zu passieren. Versuchstemperatur 25°. Die innere Reibung berechnet sich nach der Formel

$$\eta_i = s\frac{t}{t_0},$$

worin t die Durchflußzeit der Lösung, t_0 diejenige des Wassers und s das spezifische Gewicht der Lösung bedeutet.

Tabelle der relativen inneren Reibungen.
Versuchstemperatur 25°.

Lfde. No.	Bezeichnung der Droge	Spezifisches Gewicht s	Durchlaufszeit in Sekunden t	η_i
1	Kaskarillrinde	1,0013	127,4	1,044
2	Chinarinde	1,0022	136,8	1,122
3	Kassiazimmtrinde . . .	1,0025	133,2	1,039
4	Zeylonzimmtrinde . . .	1,0033	141,8	1,164
5	Kondurangorinde . . .	1,0047	125,6	1,033
6	Faulbaumrinde	1,0059	135,4	1,115
7	Granatrinde	1,0093	139,0	1,148
8	Eichenrinde	1,0038	148,8	1,222
9	Quillayarinde	1,0055	129,4	1,065
10	Fingerhutblätter . . .	1,0099	134,4	1,111
11	Pfefferminzblätter . .	1,0100	133,4	1,103
12	Sennesblätter	1,0108	383,0	3,168
13	Entharzte Sennesblätter	1,0099	345,6	2,856
14	Stechapfelblätter . . .	1,0077	131,2	1,082

Vergleicht man die Werte der inneren Reibung mit den in der Lösung vorhandenen Extraktmengen, so zeigt sich, daß beide Werte

[1]) Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen.

durchaus nicht parallel gehen, worin sich auch wieder die Eigenart des Extraktes jeder Droge ausspricht.

Besonders fällt die große innere Reibung auf, welche die Auszüge der Sennesblätter (mit und ohne Harz) aufweisen.

Kryoskopische Werte von Kaffee und Tee.

Nach den einleitenden Bemerkungen war es ziemlich wahrscheinlich, daß wässerige Auszüge aus rohem und geröstetem Kaffee trotz der verschiedenen äußeren Beschaffenheit keine großen Differenzen in den Depressionen zeigen würden. Bei dem Röstprozeß erfahren ja die salzartigen Verbindungen nur relativ geringe Veränderungen.

Die aus den folgenden Tabellen ersichtlichen, etwas höheren Depressionswerte bei Röstkaffee sind durch den Gewichtsverlust beim Brennen und das damit im Zusammenhang stehende relative Anreichern der salzartigen Stoffe bedingt. Die Behandlung mit Bleihydroxyd gibt bei Rohkaffee und Röstkaffee fast übereinstimmende Differenzen der Depressionswerte.

Rohkaffee				Röstkaffee			
No.	Depression des Auszugs	Depression nach Bleifällung	Differenz	No.	Depression des Auszugs	Depression nach Bleifällung	Differenz
1	0,145	0,096	0,049	1	0,159	0,112	0,047
2	0,148	0,094	0,054	2	0,164	0,118	0,046
3	0,138	0,090	0,048	3	0,160	0,112	0,048
4	0,150	0,098	0,052	4	0,165	0,115	0,050
Mittel	0,145	0,095	0,050	Mittel	0,162	0,114	0,048

Drei geprüfte Teesorten haben die entsprechenden folgenden Werte geliefert:

	Souchongtee			Imperialtee			Peccotee		
No	Depression des Auszugs	Depression nach Bleifällung	Differenz	Depression des Auszugs	Depression nach Bleifällung	Differenz	Depression des Auszugs	Depression nach Bleifällung	Differenz
1	0,115	0,078	0,037	0,122	0,092	0,030	0,156	0,118	0,038
2	0,112	0,076	0,036	0,124	0,095	0,029	0,162	0,122	0,040
3	0,112	0,078	0,034	0,125	0,100	0,025	0,165	0,124	0,041
4	0,114	0,080	0,034	0,125	0,098	0,027	0,158	0,118	0,040
Mittel	0,113	0,078	0,035	0,124	0,096	0,028	0,160	0,122	0,038

Es wird erst vieler Bestimmungen bei den Handelssorten und Surrogaten bedürfen, um den Wert solcher Prüfungen vom merkantilen Standpunkt und demjenigen des Nahrungsmittelchemikers beurteilen zu können.

Versuche mit Auszügen durch organische Lösungsmittel.

a) Sennesblätter.

Ueber den Harzgehalt von Sennesblättern, der bekanntlich zu Uebelkeit und Erbrechen führen kann, aber durch Extraktion mit Alkohol zu entfernen ist, kann man sich leicht in der folgenden Weise kryoskopisch Aufschluß verschaffen. Man läßt 3 g der Droge mit 30 g Aethylenbromid bei Zimmertemperatur unter zeitweiligem Schütteln 1—2 Tage stehen, bestimmt von der abfiltrierten Lösung nach Schütteln mit einem Tropfen Wasser den Gefrierpunkt, und vergleicht diesen mit demjenigen von ebenfalls mit einem Tropfen Wasser durchfeuchteten Aethylenbromid. Der Unterschied zwischen den Depressionen der entharzten und der nicht entharzten Blätter ist recht bedeutend und aus der mitgeteilten kleinen Tabelle zu ersehen.

No.	Δ des Auszugs von nicht entharzten Blättern	Δ des Auszugs von entharzten Blättern
1	0,110	0,027
2	0,114	0,030
3	0,108	0,028
Mittel	0,111	0,028

Durch Anwendung feuchten Aethylenbromids wird man vom Wassergehalt der Droge unabhängig. Wollte man aber die Blätter sogleich mit Wasser und Aethylenbromid extrahieren, so würde wegen Aufquellens und Emulsionierens die Auflösung erschwert werden.

b) Vanille und Safran.

Schließlich mögen noch ein paar Versuche erwähnt werden, die sich auf die Beurteilung von Drogen mit sehr geringen Mengen flüchtiger Substanzen beziehen.

Nach dem früher[1]) von mir mit P. Danckwortt ausgearbeiteten Verfahren werden 3 g Droge zerschnitten, mit Sand verrieben und mit 30 g Aethylenbromid unter zeitweiligem Schütteln bei Zimmertemperatur extrahiert. Das gleiche geschieht mit Substanz, welche zuvor durch Destillation mit Wasserdampf von den flüchtigen Bestandteilen befreit ist.

[1]) Arch. d. Pharm. **245**, 211—225 (1907).

Die kryoskopischen Bestimmungen setzen wieder angefeuchtetes Aethylenbromid voraus.

Vanille und Vanillin.

Zunächst wurden kryoskopische Versuche mit Vanillin (Kahlbaum) gemacht, um dessen spezifische Depression in Aethylenbromid festzustellen, d. h. diejenige Erniedrigung, welche 1 g Vanillin in 100 g feuchtem Aethylenbromid hervorbringen würde.

Zu allen Versuchen dienten je 30 g Aethylenbromid und die spezifische Depression (C) berechnet sich aus der Erniedrigung (Δ), sowie den angewandten gelösten Grammen Substanz (s) nach der Formel

$$C = \frac{0{,}3 . \Delta}{s} \quad (I).$$

Vanillin in feuchtem Aethylenbromid.

	Aethylenbromid g	Vanillin g	Δ	Spez. Depr. C
I.	30,00	0,0478	0,119	0,747
	30,00	0,0962	0,238	0,742
	30,00	0,1607	0,387	0,722
II.	30,00	0,0649	0,160	0,740
	30,00	0,1052	0,257	0,733
	30,00	0,1533	0,370	0,724
			Mittel:	0,735

Die mit Vanille erhaltenen Werte waren die folgenden:

3 g Vanille; 30 g Aethylenbromid.

	Δ vor der Destillation	Δ nach der Destillation	Differenz D
a	0,335	0,205	0,130
b	0,330	0,205	0,125

Beträgt das flüchtige Prinzip, als Vanillin angenommen, in 3 g Vanille s Gramm, so ist der Prozentgehalt = 33,3 s. Da nun nach obiger Formel (I) $s = \frac{0{,}3 . \Delta}{C}$ ist, so ergibt sich der Prozentgehalt

$$= 33{,}3\ s = 10\ \frac{D}{C} \quad (II)$$

in Probe a = 1,77%, in Probe b = 1,70%, im Mittel = 1,735%; dies würde auch einer besseren Vanillesorte entsprechen.

Vanillinzucker, welcher durch Verreiben von 1 g Vanillin mit 99 g Rohrzucker hergestellt war, also 1% Vanillin

enthielt, lieferte bei Anwendung von 5 g des Präparates und 30 g Aethylenbromid in drei Versuchen eine mittlere Depression von 0,122°.

Da 5 g Substanz verwendet waren, ist entsprechend obiger Formel (II) s mit 20 zu multiplizieren, um den Prozentgehalt zu finden. Derselbe ergibt sich mithin nach der Formel

$$20\ s = 6.\frac{D}{C} \quad \text{(III)}$$

$= 0{,}996\%$ Vanillin. Das Vanillin läßt sich mithin aus der Zuckermischung glatt durch Aethylenbromid extrahieren. Ein Vanillinzucker des Handels lieferte die Depression 0,038° und enthielt danach 0,31% Vanillin. Handelt es sich um die Prüfung von Zucker mit Vanille, so müßte, wie bei Vanille selbst, eine Destillation zur Anwendung kommen.

Vanilleschokoladen und verschiedene Sorten gebrannten Kaffees gaben zu geringe Depression für eine sichere Beurteilung des Aromas.

Aehnlich verhielt sich auch, wie die folgenden Versuche zeigen, der Safran.

Analoge Versuche ergaben hier die folgenden Depressionswerte:

3 g Safran; 30 g Aethylenbromid.

	Δ vor der Destillation	Δ nach der Destillation	Differenz D
a	0,105	0,085	0,020
b	0,105	0,090	0,015

Wie man sieht, sind die Depressionswerte für Safran nur sehr gering, und deswegen natürlich mit relativ großen Fehlern behaftet. Eine Vergrößerung der Depressionswirkung des zu extrahierenden Untersuchungsmaterials würde dadurch erreicht, daß man ein anderes Extraktionsmittel wählte, welches größere Depressionswerte liefert[1]).

Es mag noch bemerkt werden, daß Kalendulablüten höhere Depressionswerte gibt, daß aber durch Zusatz von indifferenten Stoffen (Brotkrume etc.) höhere Werte wieder herabgedrückt werden können.

[1]) Als solches scheint sich Tetrachlorkohlenstoff zu empfehlen, von welchem in meinem Institut Herr Dr. P. Waentig die kryoskopische Konstante K = 304 gefunden hat. Weiteres darüber später.

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Bern.

Weitere Untersuchungen über das Glycyrrhizin.

Von A. Tschirch und S. Gauchmann.

(Eingegangen den 7. II. 1909.)

Die weiteren Untersuchungen wurden ausgeführt, um die Natur des Kohlenwasserstoffes, der der Glycyrrhetinsäure zugrunde liegt, festzustellen.

Bei der Zinkstaubdestillation (siehe „Arch. d. Pharm." 1908, 246. Band, Heft 7, S. 557) hatten wir gefunden, daß ein Produkt der Destillation „wahrscheinlich" Naphtalin war. Wegen Mangel an Material konnten wir die Identität der erhaltenen Substanz mit Naphtalin nur auf Grund des ähnlichen Geruches feststellen. Wir hatten nicht die Möglichkeit, Reaktionen mit dieser Substanz auszuführen, um ganz sicher zu sein, daß der Körper Naphtalin sei.

Um dieses nachzuweisen, wurde noch eine neue Zinkstaubdestillation mit neuem, für den Zweck dargestelltem Material ausgeführt und die dabei sublimierende Substanz mit Aether aufgenommen, wobei ein Teil in Lösung ging.

Die ätherische Lösung wurde mit 25% Kalilauge im Scheidetrichter gut ausgeschüttelt. Die ätherische Schicht wurde getrennt, mit Wasser gewaschen und schließlich die ätherische Lösung mit entwässertem Natriumsulfat vom Wasser befreit. Nach Abdunsten des Aethers wurde ein Teil der Substanz mittelst $KMnO_4$ in alkalischer Lösung oxydiert, wobei Phtalsäure erhalten wurde, die wir durch Sublimieren und Schmelzen mit Resorcin nachwiesen.

Der zweite Teil wurde mit einer nahezu gesättigten wässerigen Pikrinsäurelösung auf dem Wasserbade digeriert, wobei die Substanz schmilzt und allmählich in die Pikrinsäureverbindung übergeht. Nach dem Abkühlen schied sich die Verbindung in Form von Krystallflocken aus, was für das Naphtalin und seine Derivate sehr charakteristisch ist[1]).

[1]) Vergl. F. W. Küster, Ueber die Bestimmung von Naphtalin etc., welche molekulare Pikrinsäureverbindungen liefern. Ber. d. d. chem. Ges. 27 (1894), S. 1103.

Diese Resultate ließen vermuten, daß die Glycyrrhetinsäure ein Derivat des Naphtalins sei, was sich bei der Oxydation bestätigte.

Behufs Oxydation wurden 0,5 Glycyrrhetinsäure in einer Lösung von 0,5 KOH in 40,0 H_2O gelöst und auf dem Wasserbade bis zum Kochen erhitzt. Zu der kochenden Flüssigkeit wurde solange eine Lösung von 5,0 $KMnO_4$ in 100,0 H_2O zugesetzt, bis die Lösung nach längerem Erwärmen noch rot blieb.

Diese Lösung wurde tropfenweis mit Alkohol versetzt, bis die Flüssigkeit farblos geworden war, wobei sich der Ueberschuß von $KMnO_4$ in MnO_2 umwandelte.

Nach dem Erkalten wurde die obenstehende klare Flüssigkeit abfiltriert. Der Niederschlag, welcher aus MnO_2 bestand, wurde mit heißem Wasser gewaschen, um die anhaftende Phtalsäure aufzulösen. Das Filtrat wurde mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion angesäuert. Nach dem Erkalten schied sich eine Substanz aus, welche in kaltem Wasser kaum, in Aether leicht löslich war. Diese Substanz wurde auf dem Filter gesammelt, in Aether gelöst, filtriert und der Aether abgedampft. Der Rückstand wurde in einer kleinen Porzellanschale auf dem Sandbade bis zum Schmelzen erhitzt, um die Phtalsäure in Phtalsäureanhydrid überzuführen. Das letztere wurde dann mit Resorcin bis zum Schmelzen erhitzt. Die Schmelze löste sich mit schöner Fluoreszenz in alkalischem Wasser, was darauf deutet, daß bei der Oxydation der Glycyrrhetinsäure in der Tat Phtalsäure erhalten wird.

Die Formel der Glycyrrhetinsäure ist, wie schon Tschirch und Cederberg[1]) festgestellt haben, $C_{32}H_{48}O_7$. Bei weiterer Untersuchung wurde nachgewiesen, daß die Verbindung ein Karboxyl und zwei Hydroxyle enthält. Ferner haben wir gesehen, daß:

1. Bei der Zinkstaubdestillation der Glycyrrhetinsäure Naphtalin erhalten wurde;

2. bei der Oxydation der Glycyrrhetinsäure mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung Phtalsäure entsteht;

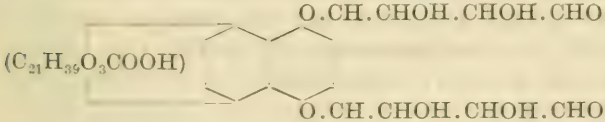
3. die Glycyrrhetinsäure, wie die Jodzahl zeigt, höchstens eine doppelte Bindung enthält, wobei das Verhältnis des Wasserstoffes zum Kohlenstoff $C_n H_{(2n-17)}$ ist, was auf eine cyklische Bindung deutet.

Ziehen wir dies alles in Betracht, so kommen wir zu der Ansicht, daß der Glycyrrhetinsäure ein Naphtalinkern zugrunde liegt und die α-Stellungen des Kernes wahrscheinlich durch Seiten-

[1]) Arch. d. Pharm. Bd. 245 (1907), S. 97.

ketten besetzt sind, da bei der Nitrierung mit rauchender Salpetersäure keine Nitrogruppen eintreten.

Die Untersuchungen von Nencki[1]) haben nämlich gezeigt, daß zwischen der Paarung der Phenole und der Naphtole im Organismus ein wesentlicher Unterschied besteht, da die Phenole sich als Phenol-Schwefelsäure ausscheiden, die Naphtole aber unter den gleichen Bedingungen sich im Organismus (wenigstens dem der Tiere) mit Glucuronsäure paaren und als gepaarte Glucuronsäuren aus dem Organismus ausgeschieden werden. Diese Erscheinung zeigt, daß eine gewisse Beziehung zwischen den Naphtolen und der Glucuronsäure vorhanden ist. So ist es denn möglich, daß Paarung zwischen den beiden Verbindungen eintritt und die Glycyrrhizinsäure etwa folgende Formel hat:



Weitere Aufschlüsse über die Konstitution der Glycyrrhetinsäure dürfte die Feststellung des chemischen Charakters der gelben in Aether unlöslichen Substanz geben, welche bei der Zinkstaubdestillation der Glycyrrhetinsäure gleichzeitig mit dem Naphtalin erhalten wird. Die Menge ist aber so klein, daß wir bis jetzt nicht die Beschaffenheit der Krystalle feststellen konnten.

Ueber Eisenformiate.

Von E. Belloni.

(Eingegangen den 19. II. 1909.)

Die Untersuchungen, welche Gegenstand dieser Mitteilung bilden, wurden durch das Studium des in der pharmazeutischen Praxis, speziell für sterilisierte Ampullenlösungen, immer mehr in Anwendung kommenden „Eisenformiat" veranlaßt. Es ist mir gelungen, nachzuweisen, daß dieses Eisenformiat nicht der einfachen Formel entspricht, sondern vielmehr das Formiat eines komplexen Eisenformylradikales ist, welch letzteres der Konstitution nach

[1]) Berliner Berichte 19, S. 1538.

zu der bisher noch wenig zahlreich vertretenen Klasse der komplexen Kationen in organischen Metallsalzen gehört. Das Studium der verschiedenen Derivate des „Eisenformiates" ermöglichte die chemische Struktur dieses Salzes festzustellen.

Von Ludwig[1]) wurde das erste, und zwar ein amorphes Eisenformiat beschrieben und diesem die Formel $Fe(OCOH)_3$ zugewiesen. Scheurer-Kestner[2]) erhielt durch Lösen von Eisenhydrat in Ameisensäure gelbe Krystalle von Ferriformiat von der Formel $Fe_2(OCOH)_6 + H_2O$, durch Kochen einer Lösung von Ferroformiat an der Luft das als braungelber Niederschlag sich ausscheidende basische Eisenformiat $Fe_2(OCOH)(OH)_5 + 5\,H_2O$, und durch Oxydation der wässerigen Lösung des Ferroformiates mit Salpetersäure auf dem Wasserbade das Eisentriformylnitrat, dem er folgende Formel zuschrieb: $Fe_2(OCOH)_3(NO_3).(OH)_2 + 3\,H_2O$. Als er sich jedoch einer Lösung von Eisenchlorür in Ameisensäure bediente, erhielt er durch Oxydation mit Salpetersäure ein Ferridichlortetraformiat von der Konstitution $Fe_2(OCOH)_4Cl_2 + 3\,H_2O$. Rosenheim und Müller[3]) gelangten durch Lösen von sublimiertem Eisenchlorid in absoluter Ameisensäure zu einem Körper folgender Zusammensetzung: $Fe(OCOH)_2Cl + 1\frac{1}{2}H_2O$, welcher in hellgelben (ähnlich dem Ferrooxalat) Kryställchen erscheint. Die genetische und chemische Analogie mit dem entsprechenden Acetat $Fe(OC_2H_3O)_2Cl$ führten Rosenheim und Müller zur Annahme des einwertigen komplexen Diformylradikal $Fe^{III}(OCOH)_2$ —, wonach die von ihnen erhaltene Substanz als ein Ferridiformylchlorid anzusprechen ist.

Benrath[4]), der auf durchaus ähnliche Weise wie Rosenheim arbeitete, kommt zur Formel $Fe_2Cl_2(OCOH)_4 + H_2O$, spricht aber nicht von einem komplexen Kation.

Der durch Krystallisierenlassen einer Lösung von frisch gefälltem Eisenhydrat in Ameisensäure entstehende Körper hat eine bestimmte und konstante Zusammensetzung, auch wenn man der Lösung beliebig große Ameisensäuremengen zugibt; die Konstitution dieses Körpers entspricht aber keineswegs der von Scheurer-Kestner angenommenen Formel eines neutralen Ferriformiates, sondern läßt sich vielmehr in folgender Art ausdrücken: $Fe_3(OCOH)_7(OH)_2 + 4\,H_2O$. Dieses in der Heilkunde

---

[1]) Jahresb. d. Chemie 1861, 433.
[2]) Ann. chim. phys. (3), 68, 480.
[3]) Ztschr. f. anorg. Chemie 39, 175.
[4]) Jahresb. f. prakt. Chemie 72, 228.

verwendete basische Ferriformiat ist demnach dem von Häussermann[1]) zuerst beschriebenen basischen Chromformiat

$$Cr_3(OCOH)_7(OH)_2 + 4\frac{1}{2}\,H_2O$$

analog. Werner[2]) ist es kürzlich gelungen, in diesem Salz die Anwesenheit eines komplexen Hexaformiato-diol-trichromkation nachzuweisen und von diesem Komplexradikal eine Salzreihe darzustellen, der er die generelle Formel $\left[Cr_3\begin{matrix}(OH)_2\\(OCOH)_6\end{matrix}\right]x + 5\,H_2O$ zuschreibt.

Das offizinelle Eisenformiat ist demnach ein Vertreter der Salzreihe, welcher folgende Ausdrucksweise zukommt:

$$\left[Me^{I\ I}\begin{matrix}(OH)_2\\x_6\end{matrix}\right]x'.$$

Es ist mir bisher unter den verschiedensten Bedingungen nicht gelungen, das Radikal x′ durch ein anderes als die Formylgruppe zu ersetzen, da die Reaktionen anstatt nach Gleichung 1 nach Gleichung 2 vor sich gehen

1. $\left[Fe_3\begin{matrix}(OH)_2\\(OCOH)_6\end{matrix}\right]OCOH + HCl = H(OCOH) + \left[Fe_3\begin{matrix}(OH)_2\\(OCOH)_6\end{matrix}\right]Cl$

2. $\left[Fe_3\begin{matrix}(OH)_2\\(OCOH)_6\end{matrix}\right]OCOH + 3HCl = H{\cdot}COOH + 2HOH + 3Fe(OCOH)_2Cl.$

Der Körper $Fe(OCOH)_2Cl$ ist nichts anderes als das Rosenheim'sche Ferridiformylchlorid, von welchem bereits bekannt ist, daß die zwei Formylradikale keine jonogene Funktion haben; indirekt ist damit bewiesen, daß lediglich eines der sieben Formylradikale Anioncharakter hat. Ich beschäftige mich jetzt mit der Untersuchung dieser Salzreihe, um zu sehen, ob die Darstellung einer analogen Salzreihe, wie sie Werner für das Chrom beschrieb, möglich ist*).

---

[1]) Jahresb. f. prakt. Chemie (2), 50, 383 (1894).

[2]) Ber. d. chem. Ges. 41, 3447 (1908).

*) Die Art der Einwirkung der Salzsäure auf das Eisenformiat müßte zur Annahme führen, daß dessen 2 Hydroxyle in Form von Hydroxo- und nicht von OC-Gruppen vorhanden sind. In der Tat ist eine solche Einwirkung der Salzsäure charakteristisch für Hydroxoverbindungen, wie dies aus der nach folgender Form geschriebenen Gleichung (2.) hervorgeht

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(OH)_2\\(OCOH)_6\end{matrix}\right]O.COH + 3\,HCl = H.COOH + \left[Fe_3\begin{matrix}(OH_2)_2\\(O.COH)_6\end{matrix}\right]\begin{matrix}Cl_2\\Cl\end{matrix}$$

Vorläufig möchte ich die beiden Hydroxyle im Eisenformiat, konform den Werner'schen Studien über die analogen Chromsalze

Aus den von mir weiter unten beschriebenen Versuchen geht mit Deutlichkeit hervor, daß die 3 Produkte: $Fe_2(OCOH)_4Cl_2 + 3\,H_2O$ (Scheurer-Kestner), $Fe(OCOH)_2Cl + 1\frac{1}{2}\,H_2O$ (Rosenheim und Müller), $Fe_2Cl_2(OCOH)_4 + H_2O$ (Benrath) untereinander identisch sind, da ich jeweilen immer nur das von Rosenheim und Müller — auch nach den von Scheurer-Kestner und Benrath angegebenen Darstellungsmethoden — Ferridiformylchlorid $Fe(OCOH)_2Cl + 1\frac{1}{2}\,H_2O$ erhielt. Es ist dies der erste Vertreter einer Salzreihe, auf die näher einzugehen, ich mir für eine folgende Publikation vorbehalte.

Experimenteller Teil.

Darstellung und Eigenschaften des Hexaformiato-diol-triferriformiats.

Frisch gefälltes, noch feuchtes Eisenhydrat wird in 50%iger Ameisensäure (d = 1,124) auf dem Wasserbade gelöst, die Lösung von etwaigen Verunreinigungen noch warm filtriert und auf dem Wasserbade bis zur Konzentration von 7° Bé. konzentriert. Beim Abkühlen scheiden sich an den Gefäßwänden glänzende, schleierartig verfilzte Nadelbündel von kupferroter Farbe ab. Nach dem Abnutschen wird die Krystallmasse bei 60—70° getrocknet. Der Körper ist in kaltem Wasser vollkommen löslich; die wässerige Lösung reagiert sauer.

Analyse[1]).

1. 0,4505 g Subst.: 0,1820 g Fe_2O_3.
2. 0,5505 g Subst.: 0,2240 g Fe_2O_3.
3. 0,6042 g Subst.: 0,2445 g Fe_2O_3.
4. 0,3930 g Subst.: 0,2025 g CO_2; 0,1035 g H_2O.
5. 0,5402 g Subst.: 0,2780 g CO_2; 0,1355 g H_2O.

	Gefunden:					
	1.	2.	3.	4.	5.	im Mittel:
Fe	28,28	28,48	28,33	—	—	28,36%
C	—	—	—	14,06	14,04	14,05%
H	—	—	—	2,93	2,78	2,85%

Berechnet für $\left[Fe_3\begin{matrix}(OH)_2\\(O.COH)_6\end{matrix}\right]O.COH + 4H_2O$:

Fe 28,52%
C 14,26%
H 2,89%

---

und in besserem Einklang mit der sauren Reaktion der Lösung, als OC-Gruppen auffassen, behalte mir jedoch vor, diese Frage in einer nächsten Publikation eingehender aufzuklären.

[1]) Alle hier angeführten Analysen wurden nach Carrasco-Plancher ausgeführt, wobei Kupferoxyd durch Platinbiskuit ersetzt wurde. (Journ. de Pharm. et de Chim. 27, 469 (1908).

Im Exsikkator und Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, verliert die Substanz zwei Moleküle Wasser.

2 g Substanz verlieren 0,1250 g.

Gefunden:	Berechnet für 2 Mol. Wasser:
H_2O 6,25	6,11%

Bei 100—105° verliert dieses Formiat nach und nach Wasser und Ameisensäure und verwandelt sich in Eisenhydrat bezw. Oxyd. Daraus geht hervor, daß nur zwei Moleküle Wasser als Krystallwasser gebunden sind, während die anderen beiden Moleküle H_2O inniger gebunden sind, d. h. sie sind ein Teil des molekularen Komplexes und können ohne durchgreifende Zersetzung des ganzen Moleküls nicht entfernt werden.

Das Hexaformiato-diol-triferriformiat löst sich völlig in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser. Die kalte Lösung ist rotbraun gefärbt, und kann lange bis zur Siedehitze erwärmt werden, ohne daß — ausgenommen einer starken Verdunkelung der Lösung — eine wesentliche Zersetzung eintritt. Die wässerige Lösung des Hexaformiato-diol-triferriformiats an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, scheidet einen ziegelroten Niederschlag ab, der nach dem Filtrieren, Waschen und Trocknen zuerst auf porösen Tonplatten, dann im Exsikkator über H_2SO_4, folgende Analysenresultate gibt.

1. 1 g Subst.: 0,5997 g Fe_2O_3.
2. 0,3175 g Subst.: 0,1015 g CO_2; 0,0657 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $Fe(OH)_2(O.COH)$:
Fe 41,98	41,48%
C 8,72	8,90%
H 2,30	2,22%.

Die Hydrolyse der „Eisenformiatlösung" führt demnach zu einem basischen Formiat von der Formel $Fe(OH)_2(OCOH)$, welches dem von Herz[1]) durch Zersetzung des neutralen Eisenacetats erhaltenen basischen Acetat durchaus analog ist: $Fe(OH)_2(CH_3OCOH)$. Es ist interessant, daß das basische Formiat die Neigung besitzt, nach längerer Zeit auch das letzte Formylradikal einzubüßen. Nach zweimonatlichem Stehenlassen an der Luft zeigte es folgende Zusammensetzung: $Fe_3(OCOH)(OH)_8$.

Analyse.

1. 0,3575 g Subst.: 0,2455 g Fe_2O_3.
2. 0,3320 g Subst.: 0,0370 g CO_2; 0,0750 g H_2O.
3. 0,4400 g Subst.: 0,0560 g CO_2; 0,0960 g H_2O.

[1]) Ztschr. f. anorg. Chem. 20, 16.

	Gefunden:				Berechnet für
	1	2.	3.	im Mittel:	$Fe_3(O.COH)(OH)_8$:
Fe	48,07	—	—	48,07	48,13%
C	—	3,04	3,47	3,26	3,43%
H	—	2,50	2,43	2,46	2,58%

Einwirkung der Salzsäure auf das Hexaformiato-diol-triferriformiat.

Zu 20 g auf dem Wasserbade mäßig erwärmte konzentrierte Salzsäure fügt man in kleinen Portionen, so daß jedesmal völlige Lösung eintritt, 17 g Ferriformiat zu.

Beim Abkühlen der Lösung scheiden sich zuerst mikroskopisch kleine, gelbe Kryställchen ab; nach einigen Stunden ist der ganze Inhalt des Gefäßes zu einer Krystallmasse erstarrt, die man nach dem Abpressen auf porösen Tontellern an der Luft trocknet. Das so erhaltene Ferridiformylchlorid ist ein krystallinisches Pulver von zitronengelber Farbe, schwer löslich in kaltem, leichter aber mit tiefroter Farbe in heißem Wasser. Es entspricht der Formel $Fe(OCOH)_2Cl + 1\frac{1}{2}\ H_2O$.

Analyse.

1. 0,4185 g Subst.: 0,1615 g Fe_2O_3.
2. 0,5740 g Subst.: 0,2175 g Fe_2O_3.
3. 0,4520 g Subst.: 0,0875 g H_2O, 0,1845 g CO_2.
4. 0,5000 g Subst.: 0,3343 g AgCl.

	Gefunden:					Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	im Mittel:	$Fe(O.COH)_2Cl.1\frac{1}{2}H_2O$:
Fe	27,02	26,53	—	—	26,78	26,86%
C	—	—	11,13	—	11,13	11,51%
H	—	—	2,15	—	2,15	2,39%
Cl	—	—	—	16,53	16,53	17,02%

Die Einwirkung der konzentrierten Salzsäure auf das Eisenformiat bei niederer Temperatur gestaltet sich wie folgt:

5 g Formiat werden zu 5 ccm stark abgekühlter Salzsäure gefügt. Die Flüssigkeit erstarrt zu einer Krystallmasse, welche nach dem Abtrennen von der Mutterlauge und Trocknen auf Ton die physikalischen Eigenschaften und die Zusammensetzung des Ferridiformylchlorids hat.

Analyse.

1. 0,5000 g Subst.: 0,3580 g AgCl.
2. 0,5265 g Subst.: 0,2045 g Fe_2O_3.

Gefunden:		Berechnet für $Fe(O.COH)_2Cl.1\frac{1}{2}H_2O$:
Fe	27,19	26,86%
Cl	17,70	17,02%

Vergleich der 3 Ferriformylchloride.

A. Ferridichlortetraformiat von Scheurer-Kestner. Nach den Angaben des Autors wurde eine Lösung von Ferrochlorid in 50% Ameisensäure auf dem Wasserbade mit HNO_3 oxydiert. Das erhaltene Produkt ist identisch mit dem gewöhnlichen Ferridiformylchlorid.

B. Ferridiformylchlorid von Rosenheim und Müller. Entsteht durch Lösen von sublimiertem $FeCl_3$ in Ameisensäure.

C. Die Darstellungsmethode von Benrath ist mit der von Rosenheim identisch, demnach auch das Produkt.

Analyse.

A. 1. 0,4520 g Subst.: 0,1705 g Fe_2O_3.
2. 0,5000 g Subst.: 0,3416 g AgCl.
(C.) B. 1. 0,3785 g Subst.: 0,1453 g Fe_2O_3.
2. 0,5000 g Subst.: 0,3448 g AgCl.

	Gefunden:		Berechnet für
	A.	B. (C.)	$Fe(O.COH)_2Cl.1\frac{1}{2}H_2O$:
Fe	26,41	26,88	26,86%
Cl	16,89	17,05	17,02%

Die Verbindungen A und B sind damit identisch.

Konstitution des komplexen Ferriformiatoradikals.

Nach den angegebenen Versuchsresultaten dürften folgende Tatsachen zu einer richtigen Vorstellung der chemischen Struktur des komplexen Ferriformylradikals führen:

1. Die Zusammensetzung des von mir dargestellten Ferriformiates wird durch die Formel $Fe_3(OCOH)_7(OH)_2 + 4\,H_2O$ versinnbildlicht.

2. Die wässerige Lösung dieses Formiates reagiert sauer.

3. Durch Einwirkung konzentrierter Salzsäure verwandelt sich dieses Eisenformiat in Ferridiformylchlorid nach der Gleichung: $Fe_3(OCOH)_7(OH)_2 + 3\,HCl = HCOOH + 2\,H_2O + 3\,Fe(OCOH)_2Cl$.

Es ist daraus ersichtlich, daß lediglich ein Formylradikal jonogene Funktion hat, und daß im Komplexradikal je ein Eisenatom an 2 Formylradikale gebunden ist. Damit der Komplex monovalente Funktion besitzt, müssen in seinem Innern 8 der 9 Valenzen des Eisens gesättigt sein.

4. Nur 2 der 4 Wassermoleküle können als Krystallwassermolekeln betrachtet werden. Die anderen zwei fester gebundenen H_2O-Moleküle besitzen offenbar die zwei noch freien Koordinationsstellen des zentralen Eisenatomes. Dieses Eisenformiat ist dem-

nach ein Diaquosalz, was durch die saure Reaktion der wässerigen Lösung nur bestätigt wird.

Die oben angeführten Tatsachen veranlassen mich, dem Eisenformiat mit großer Wahrscheinlichkeit folgende Formel zuzuschreiben:

$$\left[\begin{matrix}(OH_2)_2\\(O.COH)_2\end{matrix}Fe[(OH)Fe(O.COH)_2]_2\right]O.COH + 2H_2O,$$

d. h. es als ein Diaquo-hexaformiato-diol(?)-triferriformiat anzusprechen.

Gelegentlich des Studiums der analogen Chromsalze ist es Werner bisher noch nicht gelungen, die erwarteten Resultate bei der systematischen Zerlegung des komplexen Radikals zu erhalten. Doch hat er es auf Grund der Eigenschaften der Monoammoniakverbindung des Hexacetato-diol-trichromradikals sehr wahrscheinlich gemacht, daß die beiden noch disponiblen Koordinationsstellen im Radikal $\left[Cr_3\begin{matrix}(OH)_2\\(O.COH)_6\end{matrix}\right]$ durch 2 Moleküle H_2O besetzt sind. Diese Anschauung hat durch die Ergebnisse der von mir mitgeteilten Versuche offenbar eine Bestätigung erfahren, wenngleich ich mich über diese Frage nicht äußern möchte.

Schließlich danke ich Herrn Prof. A. Werner, welcher in liebenswürdigster und bereitwilliger Weise mir die Bearbeitung dieses Gebietes gestattete.

Laboratorium der chemischen Fabrik Carlo Erba-Mailand.

Mitteilung aus dem pharmazeutisch-chemischen Institute der Technischen Hochschule zu Braunschweig.

Darstellung des 1-Phenyl-1-aminopropanols (2).

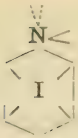
(I. Mitteilung über Arylaminoalkohole.)

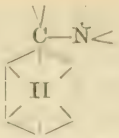
Von Hermann Emde.

(Eingegangen den 20. II. 1909.)

In diesem Archiv[1]) wurde vor einiger Zeit die Vermutung ausgesprochen, daß in Fällen vom Schema I die zentrische Kohlenstoffbindung einen lockernden Einfluß auf die N.C-Bindung nicht ausübt, dagegen wohl in Fällen von Schema II. Diese Vermutung

[1]) Arch. d. Pharm. 1907, **245**, 669.





hat sich inzwischen bei Anilinderivaten (Schema I) und Benzylaminderivaten (Schema II) bestätigt; es wird demnächst im Zusammenhange darüber berichtet werden.

Nach diesen Ergebnissen gewann das Studium von solchen Arylverbindungen an Interesse, die in längerer Seitenkette neben einer (eventl. substituierten) Aminogruppe andere Gruppen enthalten, und es sollen zunächst einige der noch wenig bekannten Arylaminoalkohole auf die Festigkeit der N.C-Bindung geprüft werden.

Zu diesem Zwecke wurde außer dem bereits von M. K o h n[1]) beschriebenen 1-Phenyl-1-methylamino-butanol (2) das bisher unbekannte 1-Phenyl-1-amino-propanol (2) hergestellt.

Nach Literaturangaben (vergl. experimentellen Teil) wurde Phenylaceton

$$C_6H_5.CH_2—C—CH_3$$
$$\qquad\qquad O$$

durch Amylnitrit und Natriumäthylat nach der C l a i s e n'schen Methode in Isonitrosophenylaceton

$$C_6H_5.C \quad - \quad C—CH_3,$$
$$\quad N.OH \quad O$$

und dieses durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in das Chlorhydrat des Phenylaminoacetons

$$C_6H_5CH—C—CH_3$$
$$HCl, NH_2 \quad O$$

übergeführt. Nach Reduktion mit Natriumamalgam in schwach salzsaurer Lösung ließ sich der freie Aminoalkohol, das 1-Phenyl-1-amino-propanol (2),

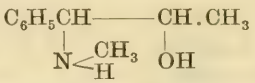
$$C_6H_5CH—CH—CH_3$$
$$NH_2 \quad OH$$

in Krystallen gewinnen, da er im Gegensatze zu dem entsprechenden Aminoketon in freiem Zustande beständig ist. Die Einzelheiten der Darstellung sind im experimentellen Teile beschrieben.

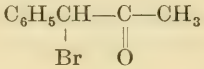
---

[1]) Wien. akadem. Monatsh. 1907, 424 u. 432 ff.; vergl. dieses Archiv 1907, **245**, 672, Fußnote.

In der Methylierung des 1-Phenyl-1-amino-propanols (2) dürfte übrigens ein Weg zur Synthese des Ephedrins und des Pseudoephedrins gegeben sein, falls die Auffassung[1]) dieser beiden Alkaloide als 1-Phenyl-1-methylamino-propanol (2)



zutrifft. Die Methylderivate des 1-Phenyl-1-amino-propanols (2) dürften sich weiter auch durch Umsetzung des bereits bekannten Bromphenylacetons



mit Mono-, Di- und Trimethylamin und nachfolgende Reduktion der Ketogruppe darstellen lassen. Um jedoch nicht in das Arbeitsgebiet von Herrn Geheimrat E. Schmidt-Marburg einzugreifen, der sich bereits geraume Zeit mit der Untersuchung der Ephedrine und Versuchen zur Synthese derselben beschäftigt, sollen Mitteilungen über diese Methylderivate fürs erste zurückgestellt werden.

Experimenteller Teil.

(In Gemeinschaft mit E. Runne.)

I. Phenylaceton: $C_6H_5.CH_2—C(=O)—CH_3$.

Benzylchlorid wurde nach Mann[2]) in Benzylcyanid verwandelt und dieses nach Staedel[3]) zu Phenylessigsäure verseift. Durch trockene Destillation eines Gemenges aus phenylessigsaurem Baryum (1 Mol.) und essigsaurem Baryum (1,5 Mol.) wurde Phenylaceton dargestellt, jedoch war die Ausbeute sehr schlecht: 43 g Baryumphenylacetat und 40 g Baryumacetat, beide wasserfrei, lieferten z. B. nur 3,5 g reines Phenylaceton vom Sdp. 215—217°. Die Hauptmenge des zu den folgenden Versuchen benutzten Phenylacetons wurde daher von der Firma Dr. Theodor Schuchardt-Görlitz bezogen. Sowohl das selbstdargestellte wie das bezogene Präparat waren flüssig; das bezogene Präparat (Sdp. 210—217°) konnte, selbst nach der Reinigung über die Natriumbisulfit-

[1]) Arch. d. Pharm. 1907, **245**, 672 und 1909, **247**, 55.
[2]) Berl. Ber. 1881, **14**, 1645.
[3]) Berl. Ber. 1886, **19**, 1949.

verbindung, durch längeres Abkühlen auf — 12° nicht in die von Kolb[1]) beschriebene feste Form vom Schmp. + 27° übergeführt werden.

2. Isonitrosophenylaceton: $C_6H_5.C(N.OH)—C(=O)—CH_3$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde die sehr genaue Vorschrift von Kolb[2]) befolgt. Nach einigen Vorversuchen mit geringeren Substanzmengen wurde zum Beispiel eine Lösung von 18,4 g Natrium in 368 g absolutem Alkohol unter Eiskühlung mit 93,6 g frisch destilliertem Amylnitrit versetzt. Zu dem Gemische wurden allmählich 107,2 g Phenylaceton mit der Vorsicht hinzugegeben, daß die Temperatur nicht über + 3° stieg. Die Mischung färbte sich hierbei tiefbraun. Sie blieb drei Tage im Eisschranke stehen; in dieser Zeit schied sich ein geringer brauner Niederschlag ab, der sich durch etwas Wasser leicht in Lösung bringen ließ. Zur Entfernung von Amylalkohol, Amylnitrit, unverändertem Phenylaceton und anderen verunreinigenden Stoffen wurde die braune Flüssigkeit mehrmals mit wenig Aether ausgeschüttelt. Als in die wässerige Lösung, welche das Natriumsalz des Isonitrosoketons enthielt, Kohlensäure eingeleitet wurde, schieden sich 63 g eines fast weißen Niederschlages ab. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol hatte der bei weitem beträchtlichere Anteil den Schmp. 168°; in Aetzalkalien löste er sich mit gelber Farbe. Er bestand also aus dem gesuchten Isonitrosophenylaceton. Außer diesen Krystallen vom Schmp. 168° — Gabriel[3]) fand für das Oxim den Schmp. 165° — wurden, allerdings in sehr geringer Menge, feine weiße Nadeln vom Schmp. 188° beobachtet, deren Natur noch nicht aufgeklärt ist. Sie sind im Gegensatze zum Isonitrosophenylaceton in Natronlauge unlöslich. Das zur Reinigung aus Natronlauge von neuem gefällte Isonitrosophenylaceton vom Schmp. 168° lieferte beim Umkrystallisieren aus Alkohol häufig wiederum geringe Mengen der Nadeln vom Schmp. 188°, sodaß es scheint, als ob sie ein Umwandlungsprodukt des Isonitrosophenylacetons seien. Sie unterscheiden sich von diesem, das stets etwas gelblich gefärbt ist, durch ihre schneeweiße Farbe und ihre Unlöslichkeit in Natronlauge. — Aus 180 g Phenylaceton ließen sich im ganzen etwa 110 g reines Oxim gewinnen.

---

[1]) Liebig's Annal. Chem. 1896, **291**, 285.
[2]) Ebenda S. 280.
[3]) Berl. Ber. 1908, **41**, 1151.

3. Chlorhydrat des Phenylaminoacetons: $C_6H_5.CH—C—CH_3$.

HCl, NH_2 O

Zur Ueberführung von Isonitrosophenylaceton in salzsaures Phenylaminoaceton hat kürzlich S. Gabriel[1]) eine genaue Vorschrift gegeben, nach der sich auch größere Mengen des Oxims gut reduzieren lassen.

50 g Isonitrosophenylaceton wurden in 250 ccm warmem Alkohol gelöst und allmählich zu einer Lösung von 220 g krystallisiertem Zinnchlorür in 250 g rauchender Salzsäure hinzugegeben. Das Oxim schied sich dabei zunächst aus, ging dann aber unter Wärmeentwicklung in Lösung. Die Flüssigkeit wurde hierauf so lange, etwa eine halbe Stunde, gelinde auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine Probe auf einem Uhrglase beim Reiben feine glashelle Krystalle abschied, die unter dem Mikroskope fast sämtlich quadratischen bezw. rechteckigen Umriß zeigten. Als die Lösung dann über Nacht in Eiswasser aufbewahrt worden war, hatten sich reichliche Mengen des krystallisierten Zinndoppelsalzes ausgeschieden. Der Schmelzpunkt, den Gabriel (l. c.) zu 166—167° angibt, konnte nicht bestimmt werden, da sich Präparate aus verschiedenen Darstellungen bis zur Undurchsichtigkeit schwärzten, ehe sie schmolzen oder sich zersetzten.

Entzinnt man die salzsaure Lösung des Zinndoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade vorsichtig zur Trockne ein, so erhält man salzsaures Phenylaminoaceton nahezu rein; nach dem Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser schmilzt es konstant bei 198—199°, wobei es sich rötet und aufschäumt.

1. 0,2950 g Substanz lieferten 0,2320 g AgCl.
2. 0,3123 g Substanz lieferten 0,2426 g AgCl.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_9H_{12}NOCl$:
Cl =	19,44	19,21	19,11%.

Von Derivaten des Phenylaminoacetonchlorids wurden bis jetzt das Platin- und Golddoppelsalz, sowie das Pikrat dargestellt.

Platindoppelsalz. Die Angaben der Literatur über das Platindoppelsalz des salzsauren Phenylaminoacetons stimmen nicht überein.

Kolb (l. c. S. 276) erhielt aus einer alkoholischen Lösung des Chlorhydrates mit einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid einen Niederschlag, der sich auf Zusatz von reichlich Alkohol in der

[1]) Berl. Ber. 1908, **41**, 1151.

Wärme löste, nach dem Erkalten aber wieder auskrystallisierte. Das Produkt war nicht einheitlich, sondern bestand aus gelben Nadeln, die nach kurzer Zeit verwitterten, und aus dunkelroten sechsseitigen Säulchen. Das gelbe Doppelsalz konnte nicht analysiert werden, da es durch das rote Salz verunreinigt war. Aus der Mutterlauge krystallisierte nur das rote Salz, das bei 215° Zersetzung erleidet. Der Platingehalt des roten Salzes (27,45%) stimmt auf das Platindoppelsalz des Phenylaminoacetons.

Im Gegensatze zu Kolb konnte Gabriel (l. c. S. 1151), als er Phenylaminoacetonchlorhydrat und Platinchlorid in alkoholischer Lösung zusammenbrachte, erst ein Platindoppelsalz erhalten, als er die warme Lösung mit trockenem Aether schichtete; dabei schieden sich einheitliche bräunlichgelbe Prismen aus, die in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich waren und bei 192° nach vorangehendem Sintern schmolzen.

0,2 g salzsaures Phenylaminoaceton und 0,6 g festes Platinchlorid lösten sich in etwa 5 ccm absolutem Alkohol, der mit etwas alkoholischer Salzsäure versetzt war, in der Wärme mit geringer Trübung auf; das blanke Filtrat erstarrte nach dem Eindampfen krystallinisch. Mit absolutem Alkohol ging der Rückstand bis auf wenige dunkelrote Körnchen (Schmp. 193—194°) leicht in Lösung; aus der alkoholischen Lösung schieden sich beim freiwilligen Verdunsten nebeneinander zwei verschiedene Doppelsalze ab: a) rotbraune derbe Säulchen, meist zu Rosetten vereinigt, zum Teil aber b) mit gelben faserigen Krystallen verwachsen. Das rotbraune Doppelsalz a schmolz bei 194°, dürfte also mit den zuerst erwähnten, ungelöst gebliebenen Körnern identisch sein; das gelbe Doppelsalz b schmolz bei 183°, beide unter Zersetzung.

Aus der Mutterlauge schieden sich nach dem Schichten mit Aether fast ausschließlich gelbe Nadeln vom Schmp. 183° ab, die nur sehr wenig von dem rotbraunen Doppelsalze beigemengt enthielten.

Es gelang, das rotbraune Salz a und das gelbe b durch Auslesen voneinander zu trennen. Das rotbraune Salz a (Schmp. 194°) behielt beim Aufbewahren im Exsikkator seinen Glanz, während das gelbe b) (Schmp. 183°) schon an der Luft bald verwitterte.

Der Platingehalt war bei dem roten und dem gelben Salze nach dem Trocknen bei 100° derselbe:

a) 0,0895 g des roten Salzes hinterließen beim Glühen 0,0248 g Pt = 27,71%.

b) 0,1234 g des lufttrockenen, bereits stark verwitterten gelben Salzes verloren im Wassertrockenschranke 0,0018 g = 1,46% und lieferten beim Glühen 0,0335 g Pt = 27,55% (auf getrocknetes Salz bezogen).

Beide Doppelsalze entsprechen also nach dem Trocknen bei 100° der Formel $(C_6H_5.CH(NH_2, HCl).CO.CH_3)_2PtCl_4$; für die sich 27,53% berechnen; das gelbe Doppelsalz dürfte 1 Mol. Krystallwasser enthalten (berechnet 2,48%).

Gabriel hat demnach beim sofortigen Fällen der alkoholischen Lösung mit trockenem Aether nur das wasserfreie Salz erhalten, während Kolb beim Umkrystallisieren aus Alkohol neben dem roten wasserfreien auch etwas gelbes krystallwasserhaltiges Salz, wenn auch nicht analysenrein, bekam. Die Angabe Kolb's, daß das wasserfreie Salz erst bei 215° Zersetzung erleidet, ist irrtümlich.

Golddoppelsalz. Eine gesättigte Lösung von salzsaurem Phenylaminoaceton mischte sich klar mit der berechneten Menge 10%iger wässeriger Goldchloridlösung. Dampfte man die Mischung bei gelinder Wärme auf ein kleines Volum ein, so schied sich beim Erkalten ein rötlich gelbes Oel ab, das sich zuweilen freiwillig, meist aber erst nach dem Impfen in kompakte tiefgoldgelbe Säulen und Drüsen verwandelte, die unscharf bei 75—77° schmolzen. Eine wässerige Lösung dieser Krystalle lieferte beim Verdunsten breite Nadeln vom Schmp. 83°, Zersetzungspunkt 138—140° unter Aufblähen.

Wässerige Lösungen des Golddoppelsalzes schieden in der Kälte allmählich, rascher in der Wärme metallisches Gold aus. Ein Versuch, das Golddoppelsalz aus absolutem Alkohol durch Schichten mit wasserfreiem Aether umzukrystallisieren, ergab weiße Blättchen ohne Goldgehalt, die bei 197—198° schmolzen, also aus salzsaurem Phenylaminoaceton bestanden.

Es gelang bis jetzt nicht, das Golddoppelsalz analysenrein darzustellen.

Für das Pikrat des Phenylaminoacetons wurde in Uebereinstimmung mit Gabriel gefunden, daß es nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 180—181° unter Schäumen und Braunfärbung schmilzt.

4. l-Phenyl-l-amino-propanol (2): $C_6H_5.\underset{|}{\overset{NH_2}{CH}}—\underset{|}{\overset{OH}{CH}}.CH_3$.

a) Chlorhydrat. Nach dem Vorbilde der Ueberführung von β-Aminoketonen in die entsprechenden Alkohole mittels Natriumamalgam, wie sie M. Kohn[1]) in den letzten Jahren in zahlreichen Fällen durchgeführt hat, wurde aus salzsaurem Phenyl-

[1]) Z. B. Wiener akadem. Monatshefte 1907, 330.

aminoaceton, einem α-Aminoketon, wie folgt das Chlorhydrat des Phenylaminopropanols gewonnen: z. B. wurde eine Lösung von 15 g salzsaurem Phenylaminoaceton in 375 ccm Wasser nach und nach mit 240 g 4%igem Natriumamalgam und einem Gemische aus 60 g 25%iger Salzsäure und 420 g Wasser versetzt. Dabei wurden alle halbe Stunde je 10 g Salzsäure und 5 g Natriumamalgam hinzugegeben, so daß die Reaktionsflüssigkeit stets schwach sauer war; durch Eiskühlung wurde die Temperatur des Gemisches zwischen 0° und 5° erhalten. Diese Vorsichtsmaßregeln sind nötig: die Flüssigkeit darf nicht alkalisch werden, da salzsaures Phenylaminoaceton durch freies Alkali nach Kolb und nach Gabriel in Pyrazinderivate übergeführt wird; Temperaturerhöhung beeinträchtigt die Ausbeute an Aminoalkohol. Nach Beendigung der Wasserstoffentwickelung wurde die Lösung vom Quecksilber abgegossen, filtriert, mit wenig Natronlauge bis zur eben noch wahrnehmbaren sauren Reaktion versetzt, und zunächst auf dem Wasserbade, schließlich im Vakuumexsikkator zur Trockne gebracht. Der trockene Rückstand wurde mit absolutem Alkohol erschöpft. Die alkoholische Lösung hinterließ nach dem Abdunsten des Alkohols ein rein weißes Chlorid, das nach dem Trocknen zur Entfernung kleiner Mengen Chlornatrium nochmals mit absolutem Alkohol aufgenommen wurde. Aus der konzentrierten alkoholischen Lösung krystallisierte beim Verdunsten ein Chlorhydrat vom Schmp. 163—164° aus; nach wiederholtem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 170—171°. Ein Präparat, das aus dem freien krystallisierten Aminoalkohol (s. später) dargestellt worden war, hatte denselben Schmelzpunkt.

1. 0,1790 g lieferten 0,1381 g AgCl.
2. 0,2422 g lieferten 0,1852 g AgCl.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_9H_{14}NOCl$:
Cl =	19,07	18,91	18,90%.

Um nachzuweisen, daß nach der soeben beschriebenen Reduktion die Ketogruppe nicht mehr vorhanden war, wurden nicht reduziertes und reduziertes Chlorhydrat in folgender Weise auf das Verhalten gegen Phenylhydrazin geprüft. Zu einer Lösung von je 0,2 g der beiden Chlorhydrate in 2 g Wasser wurden 0,3 g krystallisiertes Natriumacetat und nach dessen Lösung 0,75 g frisch destilliertes Phenylhydrazin und 0,5 g Eisessig hinzugefügt; die Gemische wurden zwei Stunden lang im Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten hatte sich aus der Lösung des nicht reduzierten

Chlorhydrates ein harziges rotbraunes Oel abgeschieden, während die Lösung des reduzierten Chlorhydrates keinen Niederschlag zeigte; auch beim Aufarbeiten in der üblichen Weise konnte daraus kein Hydrazon isoliert werden. Das Hydrazon des Phenylaminoacetons ließ sich nicht in krystallisierter Form gewinnen.

Zur weiteren Charakterisierung des Reduktionsproduktes wurden dieselben Derivate wie vom Phenylaminoaceton dargestellt.

b) Das Platindoppelsalz $[C_6H_5.CH(NH_2, HCl).CH(OH).CH_3]_2PtCl_4$ ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich; aus Wasser krystallisiert es in durchsichtigen glänzenden orangeroten Täfelchen; aus Alkohol erhält man es durch Ueberschichten mit Aether in kurzen tiefroten Säulen. Es schmilzt bei 189°, dabei schäumt es auf und färbt sich rotbraun.

0,2911 g hinterließen beim Glühen 0,0802 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{28}N_2O_2Cl_6Pt$:
Pt = 27,55	27,37%.

c) Golddoppelsalz. Mit 10%iger wässeriger Goldchloridlösung gaben nur sehr konzentrierte wässerige Lösungen des salzsauren Phenylaminopropanols eine schwache ölige Trübung. Dampfte man ein solches Gemisch auf dem Wasserbade ein, so hinterblieb ein öliger Rückstand, der auch beim längeren Stehen nicht fest wurde; ließ man es jedoch freiwillig verdunsten, so schied sich zwar zunächst gleichfalls ein Oel ab, das sich aber bald in zarte goldgelbe Nadeln verwandelte. Durch Impfen konnte man das ölige Goldsalz leicht krystallisiert erhalten. Die Krystalle schmolzen bei etwa 85° zu einer trüben, schaumigen Flüssigkeit, die sich erst bei 110—115° klärte und bei wenig höherer Temperatur unter Gasentwickelung zersetzten.

0,3380 g lieferten 0,1012 g Au = 30,02%.

Für ein normales Golddoppelsalz (ein Molekül Chlorhydrat und ein Molekül Goldchlorid) berechnen sich 40,15% Au; für ein abnormes (zwei Moleküle Chlorhydrat und ein Molekül Goldchlorid) 29,06%; dieses Goldsalz scheint also vorgelegen zu haben. Trotz mannigfacher Bemühungen gelang es bis jetzt nicht, ein Golddoppelsalz des Phenylaminopropanols rein zu erhalten, beim Umkrystallisieren aus Wasser wurden zwar schließlich sehr schöne Säulen vom Schmp. 130—132° isoliert, doch bestanden sie aus Ammoniumgoldchlorid:

0,3365 g der bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz hinterließen beim Glühen 0,1854 g Au.

Gefunden:	Berechnet für NH_4Cl_4Au:
Au = 55,10	55,24%.

Demnach erfährt Phenylaminopropanol beim Erwärmen mit wässeriger Goldchloridlösung eine Zersetzung unter Abspaltung von Ammoniak bezw. Chlorammon; außerdem scheint, soweit man aus dem Geruche schließen darf, Benzaldehyd aufzutreten. Diese Unbeständigkeit des Phenylaminopropanols gegenüber einem so schwachen Oxydationsmittel wie Goldchlorid ist recht bemerkenswert; es soll später näher hierauf eingegangen werden.

d) Das Pikrat des Phenylaminopropanols ist in heißem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwerer löslich; es krystallisiert in kurzen Nädelchen, die bei 180—181° schmelzen und sich dabei tiefbraun färben.

In der nachstehenden Tabelle sind die bis hierher beschriebenen Derivate des Phenylaminoacetons und des Phenylaminopropanols der besseren Uebersicht halber zusammengestellt:

	Phenylaminoaceton	Phenylaminopropanol
Hydrazon	Braunes, harziges Oel	—
Chlorhydrat	Derbe, weiße Krystalle, mäßig löslich in wässeriger Salzsäure, Schmp. 198—199° unter Rötung und Zersetzung	Weiße Blättchen, sehr leicht löslich in wässeriger Salzsäure, Schmp. 170—171° unter Rötung und Zersetzung
Platindoppelsalz	a) Derbe, rotbraune Säulen, krystallwasserfrei, Zersetzungspunkt 194° b) Gelbe Nadeln mit Krystallwasser, Zersetzungspunkt 183°	Orangerote Täfelchen, Zersetzungspunkt 189°
Golddoppelsalz	Schmp. 83°, leicht löslich in Wasser und Alkohol, zersetzlich	Schmp. 85° (?), leicht löslich in Wasser und Alkohol, zersetzlich
Pikrat	Mäßig schwer wasserlöslich, Schmp. 180-181° unter Schäumen und Schwärzen	Mäßig schwer wasserlöslich, Schmp. 180-181° unter Schwärzung, ohne Schäumen
	Ein Gemisch aus gleichen Teilen der beiden Pikrate schmolz bei 165—166°.	

e) Freies Phenyl-amino-propanol $C_6H_5.CH(NH_2).CH(OH).CH_3$. Aus konzentrierten wässerigen Lösungen des salzsauren Phenyl-amino-propanols scheidet sich auf Zusatz

gesättigter Sodalösung der freie Aminoalkohol als gelbliches Oel ab, das von Aether aufgenommen wird. Da er jedoch in Wasser ziemlich beträchtlich und in Aether nur mäßig löslich ist, kann man ihn nur durch sehr häufig wiederholtes Ausschütteln mit Aether einigermaßen vollständig aus wässeriger Lösung gewinnen. Nach dem Abdestillieren des Aethers hinterbleibt der Aminoalkohol zunächst ölig, nimmt aber beim Aufbewahren im Exsikkator bald krystallinisches Gefüge an.

Bei der Behandlung der wässerigen Lösung des Chlorhydrates mit Natriumkarbonatlösung wurde eine ziemlich beträchtliche Menge Ammoniak frei; ein Teil wurde dabei also zersetzt.

Auch wenn man mit absolut-alkoholischen Lösungen arbeitet, tritt Ammoniakgeruch auf, jedoch läßt sich unter folgenden Bedingungen der freie Aminoalkohol verhältnismäßig bequem und mit geringen Verlusten aus dem Chlorhydrat darstellen:

Eine Lösung des Chlorhydrates in dem doppelten Gewichte absoluten Alkohols wird bei 0° mit der berechneten Menge titrierter (etwa "/$_2$-) alkoholischer Natronlauge versetzt und so lange auf 0° erhalten, bis sich das Chlornatrium gut abgesetzt hat. Zu dem Filtrate fügt man das gleiche Volumen wasserfreien Aethers hinzu, um das Chlornatrium vollständig abzuscheiden, filtriert, und destilliert vom Filtrate das Lösungsmittel ab. Den Rückstand löst man in absolutem Aether und überläßt die Lösung in papierbedecktem Becherglase sich selbst. Dabei scheidet sich allmählich der freie Aminoalkohol in schön ausgebildeten, glashellen, elastisch-biegsamen Krystallen ab, die mit denen des freien Pseudoephedrins große Aehnlichkeit haben, jedoch geruchlos sind. 1-Phenyl-1-amino-propanol (2) schmilzt bei 85°, nachdem es bei 83° zu sintern begonnen hat.

0,1508 g lieferten 0,3954 g CO_2 und 0,1128 g H_2O
0,1395 g lieferten 11,4 ccm N bei 16° und 749 mm.

Gefunden:		Berechnet für $C_9H_{13}ON$:
C =	71,51	71,47%
H =	8,37	8,67%
N =	9,51	9,27%.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

219. Ueber Ephedrin und Pseudoephedrin.

Von Ernst Schmidt.

Die vorstehende Abhandlung von Herrn H. Emde sowie die Publikationen von Herrn E. Fourneau[1]) über synthetische Ephedrine veranlassen mich, bereits jetzt eine weitere vorläufige Mitteilung über das Ephedrin und das Pseudoephedrin zu machen, bezw. über Versuche zu deren Synthese kurz zu berichten, mit denen ich in Gemeinschaft mit Herrn A. Goehring und Herrn G. Bümming beschäftigt bin. Der fragmentarische Charakter dieser Mitteilung mag in dem Umstande eine Erklärung finden, daß ich den Wunsch habe, die angedeuteten Versuche in Ruhe weiter zu führen. Ich hoffe jedoch, in absehbarer Zeit in der Lage zu sein, den Inhalt dieser Notizen abrundend zu ergänzen.

Nachdem meine früheren Untersuchungen gelehrt hatten, daß die Isomerie des Ephedrins und Pseudoephedrins, unter Berücksichtigung der leichten Umwandlung der einen Base in die andere[2]), nur eine geometrische sein kann, schienen für die Konstitution derselben zunächst die Formeln:

I. $C_6H_5—\underset{\cdot}{CH}—\underset{\cdot}{CH}—CH_3$ und II. $C_6H_5—\underset{\cdot}{CH}———\underset{\cdot}{CH}—CH_3$

$\quad\quad\quad

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung einer Base vom Typus III diente zunächst das Propiophenon: C_6H_5—CO—CH_2—CH_3, und zwar in Gestalt von α-Brompropiophenon: C_6H_5—CO—CHBr—CH_3, und von α-Amidopropiophenon: C_6H_5—CO—CH.NH_2—CH_3, Verbindungen, über welche bereits Angaben in der Literatur vorliegen.

Zur Gewinnung einer Verbindung vom Typus II, bezw. IV, sollte das Amidobenzyl-Methylketon: C_6H_5—CH.NH_2—CO—CH_3, welches als solches ebenfalls bereits bekannt und in der vorstehenden Abhandlung von H. Emde von neuem beschrieben ist, Verwendung finden.

I. Ueber einige stickstoffhaltige Abkömmlinge des Brompropiophenons.

Bearbeitet von A. Goehring.

Für das Brompropiophenon, welches als Trimethylamin-Additionsprodukt reduziert werden sollte, war zunächst der einwandfreie Nachweis zu erbringen, daß das in erster Linie für diese Versuche in Betracht kommende, nach O. Pampel und G. Schmidt[1]) bezw. nach Chr. Schmidt[2]) durch direkte Bromierung des Propiophenons leicht darstellbare Produkt als α-Bromid wirklich anzusprechen ist, bezw. durch die Formel C_6H_5—CO—CHBr—CH_3 zum Ausdruck kommt.

Die chemische Konstitution dieses Bromids wurde dadurch ermittelt, daß dasselbe mit dem durch Einwirkung von α-Brompropyonylbromid: CH_3—CHBr—COBr, auf Benzol, bei Gegenwart von Aluminiumbromid oder Aluminiumchlorid, erhaltene α-Bromid[3]) in dem Verhalten gegen Pyridin und Trimethylamin mit ersterem Bromid einer vergleichenden Prüfung unterzogen wurde. Hierbei hat sich ergeben, daß beide Bromide in der Tat identisch sind.

Beide Brompropiophenone erstarrten bei starker Abkühlung zu einer farblosen, stechend riechenden Krystallmasse. Zur Differenzierung mag das mit Hilfe von Brompropyonylchlorid erhaltene Bromid als α-, das durch direkte Bromierung des Propiophenons gewonnene zunächst als ψ-Bromid bezeichnet werden.

Einwirkung von α- und ψ-Brompropiophenon auf Pyridin.

Beide Bromide wurden in der doppelten Menge absoluten Aethers gelöst und die Lösungen alsdann mit etwas mehr als der

[1]) Ber. d. chem. Ges. 1886, 2897.
[2]) Ibidem 1889, 3251.
[3]) Collet, Chem. Centralbl. 1898, 203.

äquivalenten Menge Pyridin zusammengebracht. Nach 1—2tägigem Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur wurde der Aether verdunstet und der sirupartige Rückstand hierauf in den Exsikkator gestellt. Beide Reaktionsprodukte erstarrten nach einiger Zeit krystallinisch, so daß dieselben zwischen Tonplatten abgepreßt und dann aus Wasser umkrystallisiert werden konnten. Es resultierten farblose, prismatische Krystalle, von denen die α-Verbindung bei 130°, die ψ-Verbindung bei 130—131° schmolz. Die konzentrierten wässerigen Lösungen der beiden Verbindungen konnten durch gegenseitige Impfung mit einem Krystallsplitter leicht zur Krystallisation gebracht werden.

0,2293 g Substanz lieferten 0,1442 g AgBr.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_5—CO—CH(C_5H_5N.Br)—CH_3$:
Br 27,18	27,39

Platindoppelsalze. Gelbrote Nadeln. α-Verbindung: Schmp. 223°; ψ-Verbindung: Schmp. 222°.

0,3348 g α-Verbindung enthielten 0,0784 g Pt.
0,2848 g ψ-Verbindung enthielten 0,0667 g Pt.

Gefunden:		Berechnet für $(C_{14}H_{14}NOCl)_2PtCl_4$:
Pt 23,41	23,42	23,39

Golddoppelsalze. Gelbe, häufig sternförmig gruppierte Nadeln. Schmelzpunkt beider Verbindungen: 134—136°.

0,2205 g α-Verbindung enthielten 0,0792 g Au.
0,2404 g ψ-Verbindung enthielten 0,0872 g Au.

Gefunden:		Berechnet für $C_{14}H_{14}NOCl, AuCl_3$:
Au 35,91	36,23	35,77

Pikrate. Gelbe, in Wasser schwer lösliche Nadeln. α-Pikrat: Schmp. 134—135°; ψ-Pikrat: Schmp. 135—136°.

Aus vorstehenden Daten erhellt die Identität der beiden Brompropiophenone, bezw. deren Pyridinderivate.

Einwirkung von α- und ψ-Brompropiophenon auf Trimethylamin.

Beide Bromide wurden unter Abkühlung in etwas mehr als der äquivalenten Menge absolut-alkoholischer Trimethylaminlösung von 33% gelöst und die Lösung mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach Verlauf von 1—2 Tagen trat bereits Krystallabscheidung ein. Beim schließlichen Verdunsten der Lösung erstarrte der Rückstand zu einer strahligkrystallinischen Masse. Nach dem Abpressen zwischen Tonplatten und Umkrystallisieren aus wenig Wasser resultierten beide Verbindungen in farblosen Prismen. Exsikkatortrocken schmolzen beide Verbindungen bei 206—208°, nach dem Trocknen im Wassertrockenschrank bei 212—213°.

Die Analyse führte zu der Formel $C_6H_5—CO—CH(CH_3)_3N.Br—CH_3 + H_2O$.

0,2584 g lufttrockener Substanz lieferten 0,1673 g AgBr.

Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{18}NOBr + H_2O$:
Br 27,55	27,58

0,243 g verloren im Wassertrockenschranke 0,016 g = 6,58%; berechnet für $1\,H_2O$ 6,21%.

0,227 g getrockneter Substanz lieferten 0,158 g AgBr = 29,63% Br; berechnet für $C_{12}H_{18}NOBr$ 29,41%.

Die Elementaranalyse der lufttrockenen Verbindung ergab:

Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{18}NOBr + H_2O$:
C 49,76	49,66
H 7,16	7,06

Platindoppelsalze. Rotgelbe Nadeln, bei 231° beide schmelzend.

1. 0,300 g der α-Verbindung enthielten 0,073 g Pt.
2. 0,1626 g lieferten 0,2162 g CO_2 und 0,0707 g H_2O.

	Gefunden: 1.	2.	Berechnet für $(C_{12}H_{18}NOCl)_2PtCl_4$:
Pt	24,33	—	24,61
C	—	36,27	36,39
H	—	4,86	4,55

Golddoppelsalze. Gelbe, blätterige Krystalle, bei 156° beide schmelzend.

0,2157 g der α-Verbindung enthielten 0,080 g Au.
0,1312 g der ψ-Verbindung enthielten 0,0484 g Au.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{12}H_{18}NOCl, AuCl_3$:
Au	37,10	36,88	37,15

Auch diese Daten bestätigen die Identität der beiden Brompropiophenone.

Die Reduktion dieser Trimethylaminverbindung in wässeriger Lösung mit Natriumamalgam von 2,5%, wobei der Alkaliüberschuß zeitweilig durch Zusatz von etwas Salzsäure beseitigt wurde, führte nicht zu dem gewünschten sekundären Alkohol. Es trat eine Abspaltung von Trimethylamin ein und erfolgte die Bildung einer stickstofffreien, in feinen, weißen, bei 150—151° schmelzenden Nadeln krystallisierenden Verbindung, welche in Wasser unlöslich war. Ob es sich hierbei um das Pinakon oder um den sekundären Alkohol des Propiophenons handelt, muß nach den analytischen Daten zunächst dahingestellt bleiben; es wurde gefunden 79,12% C und 8,89% H; berechnet für $C_6H_5—CH.OH—CH_2—CH_3$ 79,41% C und 8,82% H.

Mit dem Phenyläthylcarbinol, welches ein dickflüssiges Oel bildet, steht jedoch die Krystallisationsfähigkeit der vorliegenden Verbindung nicht im Einklang.

Glatter scheint sich die Reduktion dieser Trimethylaminverbindung in schwachsaurer Lösung bei 0° zu vollziehen, jedoch ist das Studium des Reaktionsverlaufes bisher noch nicht zum Abschluß gelangt.

Zur Orientierung über die Eigenschaften der bei diesen Reduktionsversuchen erwarteten Base wurde versucht, das Aethyl-Phenylcarbinol: C_6H_5—CH.OH—C_2H_5 direkt zu bromieren und dieses Bromid alsdann mit Trimethylamin in Reaktion zu versetzen.

Das hierzu erforderliche Aethyl-Phenylcarbinol wurde mit Hilfe der Grignard'schen Reaktion nach den Angaben von Klages[1]) dargestellt und als ein dickflüssiges, angenehm riechendes Liquidum erhalten, welches bei 110—115° überdestillierte (15 mm Druck). Die Bromierung des Produktes erfolgte in Eisessiglösung bei gewöhnlicher Temperatur. Das Gemisch wurde solange stehen gelassen, bis die anfänglich rotbraune Farbe nahezu verschwunden war. Beim Vermischen mit Wasser schied sich alsdann ein gelbrotes, stechend riechendes, die Augen heftig angreifendes Oel aus, welches sich nach einiger Zeit in einen festen, krystallinischen und in einen flüssig bleibenden Anteil trennte. Der feste Anteil wurde hierauf aus Alkohol umkrystallisiert, der flüssige dagegen mit absolut-alkoholischer Trimethylaminlösung von 33% im Ueberschuß zusammengebracht.

Das feste Bromeinwirkungsprodukt bildete nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol farblose, oft zu Büscheln vereinigte Nadeln, welche bei 68—69° schmolzen.

1. 0,1826 g Bromid lieferten nach Carius 0,2337 g AgBr.
2. 0,1941 g Bromid lieferten 0,2605 g CO_2 und 0,060 g H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_9H_{10}Br_2O$:
Br	54,48	—	54,42
C	—	36,61	36,74
H	—	3,46	3,40

Nach diesen analytischen Daten und nach dem Gesamtverhalten lag in dieser Verbindung ein Dibromsubstitutionsprodukt vor, in welchem anscheinend ein Atom Brom im Benzolkern, das andere in der Aethylgruppe eingetreten war.

Das flüssige Bromeinwirkungsprodukt wurde, nachdem es 2 Tage lang mit der Trimethylaminlösung in Reaktion versetzt war, verdampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Hierbei verblieb ein weiterer Teil des festen Dibromsubstitutionsproduktes ungelöst, welcher nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol ebenfalls bei 68—69° schmolz.

[1]) Ber. d. chem. Ges. 36, 621.

Die erzielte wässerige Lösung wurde mit frisch gefälltem Chlorsilber in das Chlorid und letzteres dann weiter in das Platindoppelsalz verwandelt. Beim langsamen Verdunsten resultierten undurchsichtige, bei 215° schmelzende, warzenförmige Krystalle und durchsichtige, sechsseitige, bei 218° schmelzende Prismen.

1. 0,1548 g der Prismen enthielten 0,0382 g Pt.
2. 0,1728 g der warzenförmigen Krystalle enthielten 0,042 g Pt.

Gefunden:		Berechnet für
1.	2.	$[C_6H_5—CH·OH—C_2H_4(N(CH_3)_3Cl]_2PtCl_4$:
Pt 24,66	24,31	24,47

Das aus den prismatischen Krystallen des Platindoppelsalzes dargestellte Golddoppelsalz bildete glänzende Blättchen oder feine Nadeln.

0,1287 g enthielten 0,0475 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_5—CH·OH—C_2H_4(N(CH_3)_3Cl, AuCl_3$:
Au 36,91	36,94

Ob es sich bei obigen Platindoppelsalzen um zwei verschiedene Verbindungen handelt, ist zurzeit noch nicht entschieden. Eine Wiederholung dieser Versuche, welche von anderer Seite in Angriff genommen werden wird, soll hierüber erst entscheiden.

Während das Trimethylamin ziemlich glatt mit dem Brompropiophenon in Reaktion tritt, scheint dies bei dem Methylamin nicht der Fall zu sein. Beim Zusammenbringen beider Verbindungen in absolut-alkoholischer Lösung resultierten rotbraun gefärbte Produkte, gleichgültig, ob die Reaktion durch 5 tägiges Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Erhitzen im Rohr auf 100° eingeleitet wurde. Beim Verdunsten dieser Lösungen wurden tief rotbraune Produkte erhalten, die sich nur zum Teil in Wasser lösten. Aus letzterer Lösung konnte, nach Umsetzung mit Chlorsilber, zwar durch häufiges Umkrystallisieren ein einheitliches Golddoppelsalz erhalten werden, jedoch ließ die Ausbeute hieran viel zu wünschen übrig.

0,1673 g dieses Goldsalzes enthielten 0,0655 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{13}NO, HCl + AuCl_3$:
Au 39,14	39,37.

II. Ueber Amidopropiophenon und Amidobenzylmethylketon.

Das α-Amidopropiophenon: $C_6H_5—CO—CH.NH_2—CH_3$, welches zur Reduktion und darauffolgenden Methylierung verwendet werden sollte, ist früher bereits nach zwei verschiedenen Methoden dargestellt worden: von Chr. Schmidt[1]) aus Brompropiophenon und von L. Behr-Bregowski[2]) aus α-Iso-

[1]) Ber. d. chem. Ges. 1889, 3252.
[2]) Ibidem 1897, 1521.

nitrosopropiophenon. Bisher ist hier diese Base, im Anschluß an die Untersuchungen von Herrn A. Goehring über das Brompropiophenon, nur aus letzterer Verbindung nach den Angaben von Chr. Schmidt (l. c.) dargestellt worden, jedoch soll dieselbe gelegentlich zum Vergleich auch noch nach Behr-Bregowski aus α-Isonitrosopropiophenon gewonnen werden. Beide Verbindungen dürften sich wohl hierbei als identisch erweisen.

Sowohl die Reduktion dieses α-Amidoketons zu dem entsprechenden Carbinol, als auch die Methylierung desselben sind in Angriff genommen, jedoch sind diese Versuche noch nicht zum Abschluß gelangt.

Zur Gewinnung von Basen vom Typus II und IV (s. S. 141) diente das käufliche Benzylmethylketon: $C_6H_5—CH_2—CO—CH_3$ als Ausgangsmaterial. Dasselbe konnte nach den Angaben von A. Kolb[1]) und von S. Gabriel ohne besondere Schwierigkeiten in die Amidoverbindung $C_6H_5—CH.NH_2—CO—CH_3$ übergeführt werden. Reduktions- und Methylierungsversuche sind jedoch bisher nicht zur Ausführung gelangt, da sich inzwischen ergeben hat, daß dieses Amidoketon für die Synthese des Ephedrins und Pseudoephedrins zunächst nicht in Betracht kommt.

Dagegen hat Herr G. Büming die Additionsprodukte des Styroljodhydrins mit Trimethylamin und Methylamin, und im Anschluß hieran, zur Vervollständigung der Synthesen ephedrinartiger Basen, auch die entsprechenden Additionsprodukte des Phenylpropylenjodhydrins untersucht, Verbindungen, von denen ich bereits früher[2]) das Goldsalz der Trimethylaminbase dargestellt hatte.

III. Ephedrin und Pseudoephedrin.

Seit meiner letzten Mitteilung über diese beiden isomeren Basen[3]) bin ich, im Verein mit Herrn G. Büming, mit deren weiterem Studium ebenfalls beschäftigt gewesen. Ich möchte mich jedoch auch hier bezüglich der hierbei erzielten Resultate zunächst auf eine kurze, vorläufige Mitteilung beschränken, vorbehaltlich späterer eingehenderer Darlegungen.

Ebenso, wie sich das Ephedrinhydrochlorid durch Destillation in einem Kohlensäurestrome in salzsaures Methylamin und eine Verbindung $C_9H_{10}O$ spalten läßt, ist dies auch bei dem Pseudoephedrinhydrochlorid der Fall, jedoch trat hierbei, abweichend von dem Ephedrinhydrochlorid, neben Methylaminhydrochlorid

[1]) Annal. d. Chem. 291, 276.
[2]) Ber. d. chem. Ges. 1908, 1151.
[3]) Dieses Archiv 1907, 665.
[4]) Dieses Archiv 1908, 210.

auch Chlorammonium als Spaltungsprodukt auf. Die aus Ephedrin und Pseudoephedrin erhaltenen stickstofffreien Verbindungen erwiesen sich nach den Beobachtungen von G. Büming als optisch inaktiv; auch im Geruch und im Siedepunkte zeigten dieselben eine auffallende Uebereinstimmung.

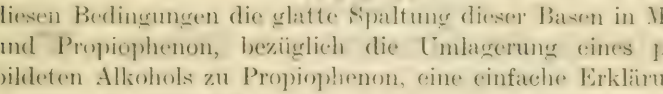
Das weitere Studium dieser Verbindungen lieferte das überraschende Resultat, daß es sich bei denselben nicht, wie man nach dem chemischen Charakter des Ephedrins und Pseudoephedrins und nach dem Verlauf der Spaltung der betreffenden quaternären Ammoniumbasen hätte erwarten sollen, um ungesättigte Alkohole handelt, sondern um ein Keton, und zwar in beiden Fällen um Propiophenon. Beide Verbindungen lieferten dasselbe charakteristische Semicarbazon, wie das Propiophenon, mit welchem sie auch im Geruch, in dem Siedepunkte und in dem sonstigen Verhalten übereinstimmten.

Auffällig war es, daß auch die beiden Alkohole, welche früher hier durch Spaltung der aus Ephedrin und Pseudoephedrin dargestellten quaternären Ammoniumbasen erhalten wurden, im Geruch und im Siedepunkte der als Propiophenon charakterisierten Verbindung sehr ähnlich waren.

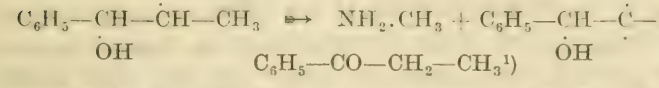
Da die Möglichkeit vorlag, daß bei dieser Spaltung des Ephedrins und Pseudoephedrins eine molekulare Umlagerung eines hierbei primär gebildeten Alkohols $C_9H_9.OH$ in das Keton $C_6H_5—CO—C_2H_5$ erfolgt war, so hat Herr Büming zunächst die Spaltung des quaternären Dimethylephedrinhydroxyds durch Destillation mit Wasserdämpfen in derselben Weise durchgeführt, wie es früher auf meine Veranlassung von Miller und von Emde zur Ausführung gelangte. Um bei dieser Verbindung eine molekulare Umlagerung durch die direkte Destillation zu verhüten, wurde das mit Aether ausgeschüttelte Produkt, nach dem Entwässern und Abdestillieren des Aethers, unmittelbar weiter untersucht.

Auch dieses Spaltungsprodukt erwies sich als optisch inaktiv, jedoch reagierte dasselbe unter den Bedingungen nicht auf Semicarbazid, unter welchen das obige Keton glatt in ein Semicarbazon überging. Dagegen wirkt Benzoylchlorid und Paranitrobenzoylchlorid auf dasselbe ein, so daß es den Anschein gewinnt, als ob unter letzteren Bedingungen ein Alkohol als Spaltungsprodukt des Ephedrins auftritt. Ob dies wirklich der Fall ist und welcher Natur dieser Alkohol ist, sollen erst die weiteren Untersuchungen, mit denen Herr Büming noch beschäftigt ist, lehren. Ebenso wird sich hierbei wohl ergeben, ob Ephedrin und Pseudoephedrin hierbei gleiche oder verschiedene Spaltungsprodukte liefern.

Aus den bisherigen Beobachtungen geht zunächst nur hervor, daß das Ephedrin- und Pseudoephedrinhydrochlorid bei der direkten Destillation eine Ketonspaltung erleiden. Hieraus dürfte weiter mit Wahrscheinlichkeit zu schließen sein, daß im Ephedrin und Pseudoephedrin die OH-Gruppe an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, welches der Phenylgruppe benachbart ist, da nur unter diesen Bedingungen die glatte Spaltung dieser Basen in Methylamin und Propiophenon, bezüglich die Umlagerung eines primär gebildeten Alkohols zu Propiophenon, eine einfache Erklärung findet:



Würde die OH-Gruppe an das zweite Kohlenstoffatom der Seitenkette gebunden sein, so hätte eine Bildung von Benzylmethylketon eintreten sollen, was jedoch nicht der Fall war:



Um auch über die Stellung der $NH.CH_3$-Gruppe im Ephedrin und im Pseudoephedrin einen Anhalt zu gewinnen, habe ich versucht event. Methyl-Aethylamin aus diesen Alkaloiden zu isolieren. Ich machte die Beobachtung, daß beim Versetzen der wässerigen Lösung der Hydrochloride dieser Basen mit Ferricyankalium und hierauf mit Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur, alsbald ein starker Geruch nach Benzaldehyd auftritt. Letztere Verbindung wurde nach 24 stündigem Stehen jener Mischung durch Ueberführung in das Phenylhydrazon identifiziert. Außer Benzaldehyd konnte bei dem Ephedrin jedoch aus dem Reaktionsprodukt nur unverändert gebliebenes Alkaloid und Methylamin isoliert werden. Das Gleiche war der Fall bei der Einwirkung von Bromwasser und von Kaliumpermanganat auf neutrale wässerige Ephedrinhydrochloridlösung. Ob unter Aenderung der Versuchsbedingungen der Reaktionsverlauf ein anderer ist, wird zurzeit noch weiter untersucht.

Auch die Untersuchung der Nitrosoverbindungen, der Dibenzoylderivate, sowie anderer Abkömmlinge des Ephedrins und Pseudoephedrins ist noch nicht zum Abschluß gediehen. Ich behalte mir den weiteren Verfolg dieser, sowie der sonstigen im vorstehenden skizzierten Versuche vor.

[1]) Die Stellung der $NH.CH_3$-Gruppe ist experimentell noch nicht ermittelt.

Mitteilungen aus der pharmazeutischen Abteilung
des chemischen Instituts der Königl. Universität Münster i.W.

Noch einmal: Die Tinte aus der Römerzeit von Haltern i. W.

Von Georg Kaßner.

(Eingegangen den 1. III. 1909.)

Herr Professor Dr. Rudolf Kobert in Rostock war so freundlich, mir den Separatabdruck eines von ihm über antike Tinte publizierten Aufsatzes[1]) zu senden, welcher interessante kulturgeschichtliche Angaben enthält, und in welchem sich der Verfasser auch mit der unlängst von mir veröffentlichten Arbeit[2]) beschäftigt.

In Kobert's Arbeit wird zunächst der Unterschied zwischen Tuschen und echten Tinten auseinandergesetzt und werden ferner sogenannte Tuschtinten und Sicherheitstuschen besprochen. Letztere sind vor den gewöhnlichen Tuschen dadurch ausgezeichnet, daß sie nicht wie diese jederzeit mit Wasser abgewaschen werden können, sondern auf der Unterlage festhaften, was sie zumeist einem Zusatz von Harz verdanken.

Während nun Kobert unter Mitteilung entsprechender Zitate aus Plinius, Cicero, Celsus usw. weiter ausführt, daß den Alten der Gebrauch von Gerbmitteln und Eisenvitriol, d. h. meist eisenhaltigem Kupfervitriol, zur Erzeugung von schwarzen Färbungen auf Leder bekannt gewesen sei, und daß bereits 210 v. Chr. eine mit Galläpfelauszug und Vitriol zu betätigende Geheimschrift unter getrennter Anwendung dieser Bestandteile erwähnt wird (von Philo von Byzanz), so ist er doch trotzdem der Ansicht, daß die Tinte der römischen Kaiserzeit stets eine echte Sicherheitstusche, d. h. ohne Gehalt an gallusgerbsaurem Eisen gewesen sei. Und warum? Weil erstens die von ihm erwähnten Schriftsteller die Benützung der damals sonst bekannten Reaktion zwischen Gerbsäurelösungen und eisenhaltigem Vitriol zur Herstellung von Tinte

[1]) Ueber antike Tinte, Vortrag, gehalten in der Naturforschenden Gesellschaft zu Rostock, von Prof. Dr. Rudolf Kobert, abgedruckt im Archiv für die Geschichte der Naturwissenschaften und der Technik, Bd. 1, 1909, S. 103—112.

[2]) Ueber eine aus der Erde gegrabene Tinte aus der Römerzeit, Archiv der Pharmazie, Bd. 246, 1908, S. 329—338.

(Kanzleitinte) nicht erwähnen, und weil zweitens die von K o b e r t ausgeführte Untersuchung der Tintenprobe aus Haltern ihm keine unzweideutige Reaktion auf die Anwesenheit von unveränderter Gerbsäure gegeben hat.

Hierzu muß ich nun folgendes bemerken:

Ebenso wie heutigentags die Gewerbetreibenden, Handwerker und Fabrikanten, vielfach eine Reihe von Arbeits- und Darstellungsverfahren, Rezepten u. dergl. vor der Oeffentlichkeit verborgen halten, wenn sie ihnen Vorteile im wirtschaftlichen Erwerbe verdanken, so sind sicher auch zur römischen Kaiserzeit mancherlei Fabrikationsgeheimnisse vor Verbreitung gehütet worden.

Eine aus gallusgerbsaurem Eisen und harzhaltigem Ruß bestehende Tinte hat sicher vor einer bloßen Tusche, auch wenn letztere zum Zwecke der Festigung einen Zusatz von Harz erhielt, manches voraus. Sie fließt besser aus der Feder und die mit ihr geschriebene Schrift dringt tiefer in den Untergrund (Papier, Pergament) ein. Sie wird daher als eine wahre Sicherheitstusche im Sinne der Ausführungen K o b e r t's zu betrachten sein. Da sie gegen den früheren Zustand der bloßen Tusche einen wesentlichen Fortschritt darstellt, wird sie sich wohl bald großer Beliebtheit zu erfreuen gehabt haben. Ihr Erfinder aber wird, genau so wie heut, kein Interesse gehabt haben, sein Rezept aller Welt bekannt zu geben.

So dürfte sich das Fehlen von Notizen über die Zusammensetzung solcher Tuschtinte in der altrömischen Literatur wohl erklären lassen.

Und nun zum zweiten Punkt, nämlich zu der Erklärung K o b e r t's, daß er es auf Grund s e i n e r Analyse ablehnen müsse, den Beweis echter Eisengallustinte bei den Römern erbracht zu haben, wogegen ich in der oben erwähnten Arbeit auf Grund m e i n e s Befundes das Vorkommen und die Benutzung solcher Tinte im Altertume erwiesen zu haben glaube.

Zunächst möchte ich hervorheben, daß ich mich, bevor ich meine erste Abhandlung über den Gegenstand schrieb, sehr genau von dem Eintreffen einer dunklen, g e r a d e z u s c h w a r z e n Fällung beim Zusammenbringen von Eisenoxydsulfat zu dem fraglichen Rückstande überzeugt hatte, welche nach der ganzen Sachlage n i c h t a n d e r s a l s e i n e G e r b s ä u r e r e a k t i o n aufgefaßt werden muß.

Sodann habe ich jetzt nach dem Erscheinen von K o b e r t's Aufsatz die ganze Manipulation mit noch vorhandener Römertinte von Haltern wiederholt und erhielt g e n a u d a s s e l b e

Resultat, wie früher, nämlich einen sehr dunklen, „schwarz" zu nennenden Niederschlag.

Indessen möchte ich heute detailliert noch einige Kautelen angeben, welche mir für das Gelingen der Reaktion nicht ganz bedeutungslos zu sein scheinen.

Die zu benützende Eisenoxydsulfatlösung *Liq. ferri sulfurici oxydati* darf keine freie Säure enthalten und wurde von mir durch Kochen mit Natriumthiosulfatlösung auf einen Gehalt von etwas basischem Salz geprüft; es schieden sich als Bestätigung von dessen Anwesenheit Flocken von Eisenoxydhydrat aus.

Ferner wurde die Reaktion in der Weise ausgeführt, daß auf den auf einem Uhrglas befindlichen trockenen Rückstand des ammoniakalischen Extrakts das sehr verdünnte Eisenreagens in kleiner Dosis mit Hilfe eines Kapillarröhrchens aufgeblasen wurde. Auf diese Weise wird ein Zuviel vom Eisenreagens vermieden.

Nach einigem Stehen und Durchrühren der Flüssigkeit mit dem Rückstande erschien der (fast) schwarze Niederschlag.

Der trockene Abdampfrückstand sieht, wie Kobert ganz richtig bemerkt, d. h. in dickerer Schicht, dunkelbraun aus. Da ich indes bei meinen Versuchen aus Sparsamkeit nur kleine Mengen desselben benutzte, so waren dieselben von hellerer Farbe.

Und trotz der geringeren Quantitäten erhielt ich unter den obwaltenden Umständen in mehrfacher Wiederholung den (fast) schwarzen Niederschlag.

Ich muß hiernach Kobert gegenüber meinen Befund und den auf denselben gegründeten Schluß, daß in der aus Haltern stammenden römischen Tinte Gerbsäure vorhanden ist, durchaus aufrecht erhalten.

Um aber in etwa die Ursache des Mißerfolges des von Kobert angestellten Versuches zu ergründen, führte ich folgende Proben aus, welche auf das Verhalten von Gerbsäure in einer Mischung mit Harz einiges Licht zu werfen vermögen.

Es wurde zunächst eine Mischung von 5 g *Resina Pini* mit 0,01 g Tannin durch inniges und wiederholtes Zusammenreiben im Mörser hergestellt.

Von dieser Mischung wurde eine Messerspitze mit Ammoniaklösung auf einem Uhrglase im Wasserbade digeriert und alsdann zur Trockne abgedampft.

Als ich den jetzt verbliebenen Rückstand mit verdünnter Eisenoxydsulfatlösung versetzte, erhielt ich kaum eine Spur von Dunkelfärbung.

Erst als ich mit etwas Wasser innigst verrieb, stellte sich eine schwache Färbung ein, welche noch deutlicher wurde, als ich Alkohol zusetzte und die Mischung auf dem Wasserbade wiederum abdampfte.

In der erwähnten Mischung, mit 0,2% Tannin, wird letzteres also durch das vorhandene Harz so verdeckt, daß die so charakteristische Gerbsäurereaktion nur andeutungsweise zum Vorschein kommt.

Ich stellte mir daher jetzt eine dreimal stärkere, also 0,6%ige Tannin-Harzmischung her und erprobte dieselbe auf gleiche Weise.

Auch hier erhielt ich bei dem Betupfen des mit überschüssigem Ammoniak eingedampften Pulvers mit verdünnter Eisenoxydlösung keinerlei deutliche Reaktion. Erst als ich den sonst trockenen Rückstand mit etwas Wasser versetzte und dann mit einem Glasstab auf dem Uhrglase anhaltend herumrieb, eine Operation, durch welche eine Suspension der Bestandteile bewirkt wurde, arbeitete sich langsam eine Dunkelfärbung heraus. Dieselbe war aber bei weitem nicht so kräftig, nicht so schwarz, als wie ich sie mit dem ammoniakalischen Extrakt aus der Halterner Tinte erhielt. Ein etwas besseres Resultat lieferte ein Versuch, bei welchem ich das mit Eisenlösung angefeuchtete reaktionslose Gemisch auch hier mit Alkohol aufnahm und dann eindampfte, und ein noch besseres stellte sich ein, als ich direkt das 0,6% Tannin enthaltende Harzgemisch mit Alkohol versetzte und dazu mit dem Kapillarröhrchen Eisenoxydsulfat gab.

Hier beobachtete ich alsbald eine blauschwarze Färbung, welche zu meiner Verwunderung indes bald merklich abblaßte.

Dies brachte mich auf den Gedanken, beide Tannin-Harzmischungen zunächst in Alkohol zu lösen, dann Wasser hinzuzusetzen, durch welches eine weißliche Harzmilch entstand, und jetzt das Eisensalz zuzufügen.

So erhielt ich in der Tat auch die Gerbsäurereaktion, indes bei dem Versuch mit der 0,2%igen Tanninmischung recht schwach.

Vor allem aber beobachtete ich auch hier ein Zurückgehen der Färbung. Die sich schließlich festsetzenden Harzflocken erschienen bei dem Versuch mit der 0,6%igen Tanninmischung nach einiger Zeit nur schwach bräunlich gefärbt.

Aus den beschriebenen Versuchen dürfte hervorgehen, daß das Fichtenharz das Zustandekommen der Gerbsäure-Eisenreaktion

merklich beeinflußte, indem es einerseits die Entwickelung der Reaktion verzögert und andererseits die bereits eingetretene Reaktion wieder zum Verschwinden bringt.

Es scheint als wenn das Harz resp. die in ihm enthaltenen Säuren eine Tendenz besitzen, sich mit dem Tannin zu verbinden oder es wenigstens einzuschließen. Denn als ich eine Probe der trockenen Tannin-Harzmischung (mit 0,6% Tannin) mit destilliertem Wasser schüttelte, erhielt ich im Filtrat hiervon nur eine schwache Tannin-Eisenreaktion, während der Filterrückstand nach dem Lösen in Alkohol beim Zusatz von verdünnter wässeriger Eisenoxydsulfatlösung eine kräftige Blauschwarzfärbung gab*).

Hiernach muß ich es für einen Fehler halten, wenn Kobert die wässerige Suspension des aus seiner Tintenprobe erhaltenen ammoniakalischen Trockenextrakts (im Versuch II) vor dem Zusatz von Eisenlösung filtrierte.

Ebenso erscheint mir der aus dem Versagen oder der Abschwächung der Reaktion in diesem Falle von Kobert gezogene Schluß hinfällig.

Wenn auch das neben den anderen Körpern von uns beiden in der römischen Tinte gefundene aromatische Harz nicht mit dem stark sauren Fichtenharz identisch ist, so dürfte es doch im gemeinen ähnliche Wirkungen auf die ihm beigemengte Gerbsäure äußern.

Alles dieses zeigt, wie vorsichtig man die hier in Frage stehende Reaktion anzustellen hat, um sie überhaupt zu erhalten.

Ist das Harz nun auch der Störenfried, welcher heutigentags die jahrtausend alte Gerbsäure in ihrer noch vorhandenen geringen Menge an „rasch“ eintretender Reaktion hindert, so ist es doch andererseits meiner Ansicht nach nur wieder dem einhüllenden und schützenden Einfluß des vorhandenen Harzes zu verdanken, daß wir überhaupt noch nach so langer Zeit Gerbsäure in der Tinte nachweisen können.

Denn wenn schon die vor einem Menschenalter mit gerbsäurehaltiger Kanzleitinte geschriebenen Manuskripte unserer Archive

*) Anm. Mit diesem Verhalten des Fichtenharzes zu Gerbsäure gut in Uebereinstimmung stehend muß ich die Tatsache halten, daß ein mehrere Tage am Licht stehen gebliebenes ammoniakalisches Trockenextrakt der Tinte von Haltern nicht mehr den schwärzlichen Niederschlag mit Eisensalz gab, sondern einen mehr fuchsig braunen. Es scheint daher die aus dem Dunkel ans Licht gebrachte Gerbsäure, vielleicht auch infolge der Sauerstoff übertragenden Wirkung des Harzes, leicht der völligen Zerstörung zu unterliegen.

ein starkes Verblassen oder „Fuchsigwerden" der Schriftzüge aufweisen, welches nur durch Vernichtung der in der Tinte enthaltenen Gerbsäure zu erklären ist, so wird die unter möglichst ungünstigen Verhältnissen, d. h. feucht in der Erde gelagerte Tintengerbsäure zu Haltern erst recht gelitten haben. Und nur dem Umstande, daß ein gewisser kleiner Anteil derselben durch Umhüllung mit harziger, schwer benetzbarer Substanz dem oxydierenden Einfluß der Luft und der Feuchtigkeit entzogen blieb, ist es zuzuschreiben, daß wir sie bei vorsichtig ausgeführter Reaktion noch heute wahrnehmen und konstatieren können.

Ich vermute daher, daß auch in manchen anderen aus der Römerzeit stammenden harzhaltigen Tintenpräparaten bei Beobachtung der notwendigen Kautelen Gerbsäure wird gefunden werden können. Es dürfte sich wohl empfehlen, manche der früheren Tintenanalysen unter Berücksichtigung des vorstehend Dargelegten einer Revision zu unterziehen.

Wenn erst im vierten Jahrhundert, wie Kobert[1]) angibt, eine „fuchsig" gewordene, vielleicht gerbsaures Eisen enthaltende Schrift in Handschriften auftaucht, so kann man daraus ersehen, daß das Verlassen der Ruß enthaltenden Tuschtinten und ihr Ersatz durch reine Eisengallustinte eigentlich ein Rückschritt war.

Dies wird durch die Haltbarkeit der in Haltern aufgefundenen Römertinte bestätigt, deren Farbe auch heute noch nach Beseitigung der hineingeratenen Fremdkörper ein tiefes Schwarz ist, desgleichen auch durch die Schreibversuche Kobert's. Derselbe konnte die mit dieser Tinte geschriebenen Buchstaben nach längerem Trocknen weder mit Wasser noch mit verdünnten Säuren oder verdünnten Alkalien ganz entfernen. Seinem Urteil, daß die alten Römer trotz ihrer unvollkommenen chemischen Kenntnisse den Hauptzweck einer Tinte, nämlich der Schrift Deutlichkeit, lange Dauer und Unverwischbarkeit zu geben, doch erreicht haben, kann man nur zustimmen.

Mir will es scheinen, als wenn der Ersatz der rußhaltigen Sicherheitstinten — welche nach der vorliegenden Untersuchung (vielfach) schon gerbsaures Eisen enthielten — durch bloßes Eisenschwarz wegen der größeren Bequemlichkeit in der Anwendung der reinen Eisengallustinten verursacht war, da letztere dünnflüssiger sind und leichter aus der Feder fließen; jedoch geschah dieser Ersatz, wie wir sehen, sehr zum Schaden der Haltbarkeit der Schrift.

[1]) l. c. S. 108.

Auf Grund solcher Ueberlegungen und meines Befundes kann man wohl in alter Zeit drei Hauptepochen in der Herstellung und Verwendung von schwarzer Schreibflüssigkeit unterscheiden. In der ersten wurde wesentlich, d. h. ohne Rücksicht auf nichtschwarze Zusätze, wie Gummi, Leim, Harz u. dergl., nur mit Suspension von Ruß geschrieben, in der zweiten mit einer Mischung von Ruß und gallusgerbsaurem Eisen und in der dritten bloß noch mit gallusgerbsaurem Eisen. Dieses schrittweise Verlassen des Althergebrachten scheint mir für den vorliegenden Fall ein ganz natürlicher Entwickelungsgang zu sein. Im übrigen bringt Kobert in seiner Abhandlung eine lesenswerte Uebersicht über die geschichtliche Entwickelung der Tinten bis in die Neuzeit. —

Wer nach vorstehenden Ausführungen noch nicht von der Existenz von Gerbsäure in der Römertinte von Haltern überzeugt ist, den muß ich schon ersuchen, hierher nach Münster zu kommen und sich die beschriebene Reaktion von mir zeigen zu lassen. Der noch vorhandene Tintenrest ist, besonders nach Kobert's kulturgeschichtlichen Ausführungen, eine zu wichtige historische, wenn auch ungeschriebene, Urkunde, als daß sie durch weitere Probenabgabe verzettelt und vernichtet werden darf.

Zusammenfassung.

1. Die infolge einer Arbeit von Kobert (Archiv für die Geschichte der Naturwissenschaften und der Technik, Bd. 1, 1909, S. 111) notwendig gewordene Nachprüfung des Vorkommens von Gerbsäure in der Römertinte von Haltern i. W. ergab die volle Bestätigung des Resultats meiner ersten Arbeit (Archiv der Pharmazie, Bd. 246, 1908, S. 333), d. h. die Anwesenheit von Gerbsäure in dieser Tinte und damit die Berechtigung, sie in die Klasse der Gallustinten („Kanzleitinten") einzureihen.

2. Der auch von Kobert konstatierten Anwesenheit von aromatischem Harz in jener Tinte aus der Römerzeit ist es offenbar zu verdanken, daß sich in ihr die sonst leicht veränderliche und oxydierbare Gerbsäure in zwar geringen, aber doch noch nachweisbaren Mengen bis auf unsere Tage erhalten hat.

Ueber Styracit.

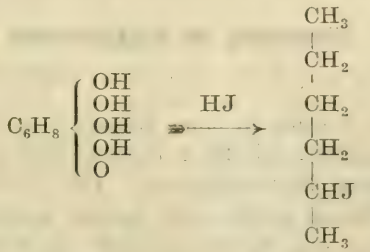
Von Y. Asahina,
Assistent am Pharmazeutischen Institut der Kaiserlichen Universität Tokio (Japan).

(Eingegangen den 13. III. 1909.)

In meiner ersten Abhandlung[1]) über die Untersuchung der Frucht von *Styrax Obassia* Sieb. et Zucc. habe ich berichtet, daß die Fruchtschale eine krystallinische Substanz von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_5$, die ich Styracit nannte, enthält. Damals wurde auch die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Styracit studiert und als Reduktionsprodukt sekundäres Hexyljodid nachgewiesen. Daraus dürfte man wohl annehmen, daß der Styracit eine dem Mannit, Dulcit etc. nahe verwandte Verbindung sei.

Weiter habe ich mich mit der Untersuchung des Styracits beschäftigt, und es gelang mir ein Tetrabenzoat und ein Tetranitrat in schön krystallisiertem Zustande darzustellen.

Das Vorhandensein von vier Hydroxylgruppen und die Umwandlung in sekundäres Hexyljodid, haben mich veranlaßt, den Styracit als einen Monoanhydrohexit zu betrachten:



Styracit. sek. Hexyljodid.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Styracits.

Zur Darstellung des Styracits in etwas größerem Maßstabe, verfährt man zweckmäßig in folgender Weise: Man kocht zunächst die Fruchtschalen mit Wasser aus und dampft den Auszug zum dicken Extrakt ein. Der Extrakt wird alsdann mit 90% igem

[1]) Dieses Archiv, Bd. 245, 325 (1907).

Alkohol dreimal ausgekocht. Der alkoholische Auszug wird hierauf durch Destillation von Alkohol befreit und der Rückstand abgekühlt, wobei er zu einem Krystallbrei erstarrt. Derselbe wird abgesogen, mit starkem Alkohol nachgewaschen und getrocknet. So erhält man wenig gefärbte Krystalle. Zu weiterer Reinigung löst man die Rohkrystalle in Wasser, behandelt mit Tierkohle und dampft dann das ganz farblos gewordene Filtrat zur Krystallisation ein.

Eigenschaften des Styracits.

Die Eigenschaften des Styracits habe ich schon in meiner früheren Arbeit ausführlich mitgeteilt. Hier soll nur einiges noch nachträglich behandelt werden.

Styracit krystallisiert aus Alkohol in nadelförmigen Prismen, dagegen krystallisiert er aus Wasser bei langsamem Erkalten in großen, dem Bittersalz ähnlichen, durchsichtigen, rhombischen Prismen, oft mit gut ausgebildeten Flächen.

Das Drehungsvermögen wurde früher zu hoch gefunden.

1,0095 g Styracit wurden in 50 g Wasser gelöst (p = 1,9794). Spezifisches Gewicht der Lösung = 1,0065. α (im 2 dcm-Rohr) = — 2,25°. t = 12°. $[\alpha]_D$ = — 56,47°.

Multirotation wurde nicht beobachtet.

Einwirkung von Benzoylchlorid.

Tetrabenzoylstyracit: $C_6H_8(O.CO.C_6H_5)_4O$.

5 g Styracit wurden in einer Lösung von 15 g Kalihydrat in 100 ccm Wasser gelöst, mit 26 g Benzoylchlorid tropfenweise versetzt unter starkem Durchschütteln. Die hierbei ausgeschiedene weiße, klebrige Masse wurde mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung, um Säureüberschuß zu beseitigen, mit verdünnter Natronlauge wiederholt ausgeschüttelt. Beim Verdampfen des Aethers blieb eine mit klebriger Substanz gemengte Krystallkruste zurück. Dieselbe wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 5,5 g reiner Krystalle. Die reinen Krystalle bildeten weiße, glänzende Blättchen vom Schmp. 142°.

Analyse.

0,2312 g Substanz ergaben 0,1044 g H_2O und 0,5947 g CO_2.

Berechnet für $C_6H_8(O.COC_6H_5)_4O$:	Gefunden:
C 70,32	70,15%
H 4,86	4,97%

Das Tetrabenzoat ist unlöslich in Wasser. In Aether, Benzol, Aceton, Chloroform und Eisessig ist es leicht löslich. In kaltem Alkohol ist es nur wenig löslich, dagegen in heißem Alkohol ist es ziemlich leicht löslich. Es ist sehr beständig gegen Reagentien. Reines, neutrales Wasser wirkt bei 100° nicht verseifend ein. Chromsäure und Kaliumpermanganat oxydieren es, bei gelindem Erwärmen, nicht.

Drehungsvermögen.

0,6040 g Tetrabenzoat wurden in 37,2 g $CHCl_3$ gelöst. p = 1,59. t = 17°. d (spezifisches Gewicht der Lösung) = 1,48. α (im 1 dcm-Rohr) = — 3,54°. $[\alpha]_D$ = — 150,42°.

Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure.

Styracittetranitrat: $C_6H_8(ONO_2)_4O$.

5 g fein gepulverter Styracit wurden in einem kalten Gemisch von je 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure eingetragen. Nach einigen Stunden wurde das Reaktionsprodukt in viel Eiswasser eingegossen. Das hierbei ausgefällte weiße, krystallinische Pulver wurde abfiltriert und mit Wasser gut gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagierte. Dasselbe wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Weiße, glänzende Nadeln vom Schmp. 106°. Ausbeute 9,1 g.

Analyse.

0,2796 g Substanz ergaben 0,2162 g CO_2 und 0,0626 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_8(ONO_2)_4O$:	Gefunden:
C 20,93	21,08%
H 2,32	2,48%

Das Tetranitrat krystallisiert aus heißem Alkohol in Nadeln, aus gesättigter Chloroformlösung scheidet es sich bei langsamem Verdunsten in zentimeterlangen, rhombischen Prismen aus. In Wasser ist es ganz unlöslich. In Benzol, Aceton, Aether und Eisessig ist es leicht löslich. In kaltem Alkohol ist es wenig, in heißem reichlich löslich. Gegen Reagentien ist es sehr beständig, aber durch Schlag explodiert es heftig.

Drehungsvermögen.

0,654 g Nitrostyracit wurden in 20,025 g Aceton gelöst. p = 3,16. t = 17°. d (spezifisches Gewicht der Lösung) = 0,8156. α (im 1 dcm-Rohr) = — 0,82°. $[\alpha]_D$ = — 31,82°.

Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure.

Styracit-di-Schwefelsäure.

10 g Styracit wurden in 40 ccm konzentrierter Schwefelsäure unter Umrühren in der Kälte gelöst. Die Lösung wurde in viel

Eiswasser eingegossen, mit Baryumkarbonat neutralisiert und das Filtrat zur Sirupkonsistenz auf dem Wasserbade verdampft. Der Rückstand wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Es wurde eine durchsichtige, hellgelbe, hornartige Masse erhalten, welche sich durch Reiben in ein weißes Pulver überführen ließ.

Zur Baryumbestimmung wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure zu konstantem Gewicht getrocknet.

1. 0,3978 g Substanz gaben 0,2041 g $BaSO_4$.
2. 0,3168 g Substanz gaben 0,1611 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_6H_{10}O_5(SO_3)_2Ba$:	Gefunden: 1.	2.
Ba 29,9	30,19	29,92%

Oxydation mittelst Salpetersäure.

Oxalsäure.

30 g Styracit wurden in 200 ccm Salpetersäure (50%) gelöst und in einem Kolben auf dem Sandbade etwa 6 Stunden lang erhitzt. Dann wurde das Gemisch in eine Schale gegossen und auf dem Wasserbade bis auf ein kleines Volum eingeengt. Beim Erkalten schieden sich durchsichtige, weiße Blättchen aus. Dieselben wurden abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die so gereinigte Substanz ist in Nadeln krystallisiert. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt dieselbe zuerst in ihrem Krystallwasser, dann stößt sie weiße, zum Husten reizende Dämpfe aus und verflüchtigt sich ohne Rückstand.

Die wässerige Lösung reagiert stark sauer und, nach dem Neutralisieren mit Ammoniak, wird die Lösung sowohl durch Chlorcalcium- als auch durch Gipslösung weiß gefällt. Der Niederschlag wird durch Essigsäure nicht aufgelöst.

0,63 g Substanz wurden in Wasser gelöst und mit Normalkalilösung neutralisiert. Es wurde dazu 9,9 ccm N.-Kalilauge verbraucht. 0,63 g reine, krystallisierte Oxalsäure $(COOH)_2 + 2\,H_2O$ verlangt 10 ccm davon.

Die Oxydation wurde unter verschiedenen Bedingungen mehrfach wiederholt, jedoch konnte ich bisher keine anderen Oxydationsprodukte erhalten.

Tokio, im Februar 1909.

Chemische Fabrik auf Actien

(vorm. E. Schering)

Berlin N., Müllerstr. 170/171.

Schering's medizinische Spezialpräparate:

Antistreptokokkenserum Dr. Aronson
Argentamin
Adorin
Beta-Eucain hydrochl. u. lactic.
Celloidin
Chinotropin
Chloralamid
Diphtherieserum (500- u. 1000-fach)
Empyroform
Euphthalmin
Exodin
Formalin
Formalinpastillen
Glutol
Laevulose
Medinal
Phenokoll
Piperazin
Salokoll
Sublamin
Tonol (Glyzerophosphate)
Trikresol
Urotropin
Neu-Urotropin
Valisan

Ferner empfehlen wir unsere

sonstigen pharmazeutischen Präparate

in bekannter zuverlässiger Reinheit, insbesondere:

Aether puriss. pro narcosi Ph. G. IV
Borsäure in Kryst., Pulver und Schuppen, Borax, Brechweinstein, Brompräparate, Borneol, Bornylacetat
Calcium carbonic. praecip. (extra leicht)
Chloral-Chloroform, Chloralhydrat „Liebreich", Cocain
Gallussäure, Glyzerin in allen Konzentrationen
Jod, Jodoform, Jodkalium, Jodnatrium, Isoborneol, Isobornylacetat
Kampfer synthet., chem. rein, Karbolsäure, Kaliumpermanganat
Milchsäure
Paraldehyd, Phenylum salicylic., Ph. G. IV (Salol)
Salizylsäure, Salizylsaures Natron, Salizylsäure-Streupulver
Tannin
Wismut-Präparate

sowie unsere

photographischen Chemikalien

in anerkannt vorzüglicher Reinheit, insbesondere die photographischen Entwickler Adurol, Citol, Satrapol, Glycin, Hydrochinon, Pyrogallol, ferner Schering's Tonfixiersalz und saures Fixiersalz, Anthion (Fixiersalz-Zerstörer).

Sapolentum Hydrarg. Görner

zur farblosen Quecksilber-Schmierkur

ist in Gelatinekapseln dispensierte 33⅓% Quecksilbersalbe, löst sich in Wasser.

Preis für 1 Schachtel mit je 10 Kapseln: à 3 gr. = 1.50, à 4 gr. = 1.75, à 5 gr. = 2 M., wie ungt. ciner. in Papier.

Zu beziehen durch alle Großhandlungen oder direkt von

Görner, Hofapotheker
Berlin W., Ansbacherstr. 8.

Die geehrten Leser werden gebeten, bei Bestellungen auf die Anzeigen unserer Zeitschrift Bezug nehmen zu wollen.

Spirosal.

Farb- und geruchloser Salicylester.
Externes Rheumaticum
frei von Reizwirkung.

„Spirosal-Lösung -Bayer."

Originalflacon à M. 1,—.

Jothion.

Externer Ersatz für **Jodkali, Jodsalben, Jodvasolimente.**
80% Jod, organ. geb.
Unübertroffene Resorbierbarkeit
10—25% Salben oder Lösungen.

Jothion-veter.

25% Jothion-Liniment.
Originalflacon à 50 g = M. 2,40.
à 100 g = M. 4,50.

Theobromin pur.

Phenacetin

Piperazin

Salicylsäure

FARBENFABRIKEN BAYER BAYER vorm. FRIEDR. BAYER & Co ELBERFELD

Theobromin.-Natr. salicylic.

Sulfonal

Salol

Salicyl. Natron

Marke *„Bayer"* bekannt durch grösste Reinheit und hervorragend schönes Aussehen.
Acid.-salicylic. voluminos., bes. geeignet für Handverkauf.

Creosotal-Bayer | Duotal-Bayer

Sabromin.

Ersatz der Bromalkalien
ohne deren Nachteile.

Dos.: 2—3 mal tägl. nach den Mahlzeiten.

Sabromin-Tabletten à 0,5 g. No. XX.
„Original-Packung".

Guajacose.

(Flüssige Guajacol-Somatose)
vorzüglich wirksam gegen
Erkrankungen
der Atmungsorgane insbes.
Lungentuberkulose
Originalflasche Mk. 3.—

Diesem Heft liegt ein Prospekt der Firma B. G. Teubner in Leipzig, das Werk „Aus Natur und Geisteswelt" betreffend, bei.

Druck von Denter & Nicolas, Berlin C., Neue Friedrichstrasse 43.

ARCHIV

DER

PHARMAZIE

herausgegeben

vom

Deutschen Apotheker-Verein

unter Redaktion von

E. Schmidt und **H. Beckurts.**

Band 247. Heft 3.

BERLIN.
Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.
1909.

Ausgegeben den 19. Juni 1909.

INHALT.

Seite

H. Matthes und **W. Heintz,** Ueber Baumwollsamenöl, insbesondere die unverseifbaren Bestandteile 161

Ed. Schaer, Notizen über eine pharmakognostische Rarität: Myrocarpus-Balsam aus Brasilien (Cabureiba-Balsam von Piso; Baume du Pérou en coques von Guibourt) 176

K. Gorter, Ueber die Verbreitung der Chlorogensäure in der Natur 184

Derselbe, Ueber die Igasursäure 197

Y. Asahina, Ueber die Alkaloide von Dicentra pusilla Sieb. et Zucc. 201

van der Haar, l-Arabinose und d-Glucose, als Spaltungsprodukt des Saponins aus den Blättern von Polyscias nodosa Forst. 213

H. Bauer, Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf die Anhydride von Dicarbonsäuren 220

K. Feist, Optisch aktive Benzaldehydcyanhydrine 226

E. Schmidt, Notiz über das Aconitin 233

Eingegangene Beiträge.

K. Makoshi, Ueber das Aconitin der japanischen Aconitknollen.

(Geschlossen den 10. VI. 1909.)

Diese Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften (in der Regel monatlich einmal) in einem jährlichen Umfange von 40 bis 50 Bogen. Ladenpreis für den Jahrgang Mk. 12,—.

Alle Beiträge für das „Archiv" sind an die

Archiv-Redaktion

Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. *E. Schmidt* in Marburg (Hessen) oder Herrn Geh. Med.-Rat Professor Dr. *H. Beckurts* in Braunschweig, alle die Anzeigen u. s. w., überhaupt die Archiv-Verwaltung und den Wohnungswechsel betreffenden Mitteilungen an den

Deutschen Apotheker-Verein

Berlin C. 2, Neue Friedrichstr. 43

einzusenden.

Anzeigen.

1/1 Seite zum Preise von M 50.—; 1/2 Seite zum Preise von M 30.—; 1/4 Seite zum Preise von M 20.—; 1/8 Seite zum Preise von M 10.—. Die Grundschrift ist Petit. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — 4900 — M 10.—. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

Mitteilung aus dem Institut für Pharmazie
und Nahrungsmittelchemie der Universität Jena.

Ueber Baumwollsamenöl, insbesondere die unverseifbaren Bestandteile.

Von H. Matthes und W. Heintz.

(Eingegangen den 25. III. 1909.)

Die unverseifbaren Bestandteile der tierischen und pflanzlichen Fette haben seit den grundlegenden Arbeiten Salkowski's und den eingehenden Studien Bömer's für die praktischen Nahrungsmittel-Chemiker großes Interesse erlangt. Durch Windaus und Hauth wurde nachgewiesen, daß in den unverseifbaren Bestandteilen der Fette, die man gemeinhin als Cholesterin bezw. Phytosterin bezeichnet, bisweilen verschiedene Phytosterine enthalten sind. So wies Windaus nach, daß in den Calabarbohnen[1]) und dem Rüböl[2]) zwei Phytosterine enthalten sind, deren eines vier Atome, deren anderes nur zwei Atome Brom addiert. Matthes und Rohdich[3]) zeigten das gleiche für Kakaofett-Phytosterin, Matthes und Ackermann[4]) für Kokosfett-Phytosterin, während Matthes und Sander[5]) im Lorbeerfett nur ein Phytosterin fanden.

Im Baumwollsamenöl ist bisher als unverseifbarer Anteil von Bömer[6]) und anderen Phytosterin mit dem Schmp. 136—137,2° gefunden worden.

Bömer schreibt:

„Die Reinigung des Phytosterins war beim Baumwollsamenöl, trotzdem andere krystallinische Beimengungen nicht vorhanden waren[7]) weit schwieriger, als bei den anderen Pflanzenölen. Während nach der ersten Krystallisation das Phytosterin den Schmp. 128—130° zeigte, gelang es erst nach 7—8 maligem Umkrystallisieren einen reinen Körper vom Schmp. 136—137° zu erhalten.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 4. 4., 378 (1906).
[2]) Ebenda 42, S. 612 (1909).
[3]) Ebenda 41, S. 1591 (1908).
[4]) Ebenda 41, S. 2000 (1908).
[5]) Arch. d. Pharm. 246. Bd., 1908, S. 165—177.
[6]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. Bd. I, S. 87 (1898) und Bd. IV, S. 872 (1901).
[7]) Sperrdruck findet sich im Original nicht.

Die Mutterlauge war schon im frischen Zustande rötlichbraun gefärbt, später, nachdem sie längere Zeit dem Lichte und der Luft ausgesetzt gewesen war, stellte sie nach dem Verdunsten des Alkohols eine dunkelbraunrote, angenehm riechende, zähe Masse dar. Aus 4,5 kg Baumwollsamenöl wurden 8 g oder rund 0,18% reines Phytosterin vom Schmelzpunkt 136—137° erhalten."

Bezüglich des Geruches möchten wir gleich an dieser Stelle bemerken, daß fast alle unverseifbaren Anteile diesen angenehmen Geruch besitzen. Durch Versuche mit reinem, geruchlosen Phytosterin aus Calabarbohnen wurde festgestellt, daß die Riechstoffe ganz oder teilweise durch die Spaltung des Phytosterins beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge entstehen.

Da Bömer in seiner früheren Arbeit angibt, daß er aus Baumwollsamenöl 0,7270—1,2020% Rohphytosterin gewonnen hat, so ist ersichtlich, daß das Unverseifbare nur zu einem geringen Prozentsatz aus krystallisierbarem Phytosterin besteht und die Hauptmenge flüssig ist.

Bömer[1]) gibt darüber an:

„Die Abscheidung und Reinigung des Phytosterins aus Pflanzenfetten dagegen ist mit großen Schwierigkeiten verbunden, da der unverseifbare Anteil außer Phytosterin meist noch mehr oder minder andere Bestandteile, namentlich Farbstoffe, enthält."

A. Heiduschka und H. W. Gloth[2]) behandelten ein aus Baumwollsamenöl gewonnenes Phytosterin, bezw. das daraus hergestellte Phytosterinacetat, nach Windaus und Hauth mit Brom, reduzierten das Bromderivat mit Natriumamalgam und Zinkstaub und verseiften das zurückgewonnene Acetat. Das Phytosterin zeigte den Schmelzpunkt des Ausgangsmaterials, nämlich 136°. Sie schließen daraus:

„Es dürfte also das Phytosterin des Baumwollsamenöls ein einheitlicher Stoff sein."

Ueber die Reinigung des Rohphytosterins machen A. Heiduschka und H. W. Gloth keine näheren Angaben[3]). Sie schreiben:

„Wir stellten uns nach der bekannten Bömer'schen Methode durch Verseifen des Cottonöls mit alkoholischer Kalilauge und Ausschüttelung der Seifenlösung mittels Aethers das Phytosterin her. Dieses wurde durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid unter Rückfluß acetyliert."

---

[1]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. Bd. I, S. 41 (1898).
[2]) Pharm. Zentralh. 49, S. 836 (1908).
[3]) Ebenda.

Offenbar haben aber A. Heiduschka und H. W. Gloth nur die festen Anteile des „Rohphytosterins" acetyliert.

Das Unverseifbare des Cottonöls enthält nach Benedikt-Ulzer[1]) eine geringe Menge eines aldehydartigen Körpers, der die Ursache des Eintretens der Becchi'schen Reaktion sein soll. Fischer und Peyau[2]) haben im Unverseifbaren Schwefel nachgewiesen. Dupont[3]) und H. Wagner und J. Clement[4]) haben aus Baumwollsamenöl eine kleine Menge eines mit Wasserdämpfen flüchtigen, öligen, widrig riechenden, schwefelhaltigen Körpers erhalten. Raikow[5]) hat hingegen im Cottonöl die Gegenwart kleiner Mengen eines chlorhaltigen Körpers nachgewiesen.

Es scheint, daß man die flüssigen unverseifbaren Anteile der Fette bisher stets vernachlässigt hat. Matthes und seine Mitarbeiter traten der Untersuchung dieser Körper näher. Es handelt sich bei diesen flüssigen Verbindungen anscheinend auch um Mischungen verschiedener Körper, worauf schon die voneinander abweichenden Jodzahlen der aus verschiedenen Fetten gewonnenen flüssigen unverseifbaren Anteile hinweisen. So betrug die Jodzahl nach von Hübl für die aus Kakaobutter gewonnenen flüssigen Anteile 77,69, für die aus Lorbeerfett erhaltenen 191,95.

Auch das Baumwollsamenöl liefert ganz beträchtliche Mengen flüssiger unverseifbarer Anteile, und es erschien uns die eingehende Untersuchung der unverseifbaren Anteile des Baumwollsamenöls in mehr als einer Hinsicht erwünscht.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial dienten zwei von der Firma Tietgens & Robertson in Hamburg bezogene Baumwollsamenöle (Speiseöle), englischer und amerikanischer Herkunft. Die Oele waren von strohgelber Farbe und hatten einen eigentümlichen Geruch. Sie gaben die Reaktionen nach Halphen, Becchi, sowie die Salpetersäurereaktion.

---

[1]) Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten 1908, V. Aufl., S. 726.

[2]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. Bd. IX, S. 81 (1905).

[3]) Bull. Soc. Chim. 1895 (3), 13, 696.

[4]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. Bd. XVI, 1908, S. 160.

[5]) Chem.-Ztg. 1899, 23, 760 u. 802.

Die Bestimmung der Konstanten hatte folgendes Ergebnis:

	Englisches Oel	Amerikanisches Oel
Spez. Gewicht bei 100° auf 15° bezogen .	0,9049	0,8909
Verseifungszahl	191,46	197,54
Hehnerzahl	95,6	95,81
Jodzahl nach von Hübl	108,57	108,94
Refraktion n_D bei 40°	1,4644	1,4639

Die Hehnerzahl wurde nach Lewkowitsch[1]) ausgeführt und zwar ohne Berücksichtigung des Unverseifbaren.

Aus 4,5 kg Baumwollsamenöl wurden durch Verseifung und Extraktion mit Aether im Hagemann'schen Apparat 32 g Unverseifbares erhalten, d. i. 0,71%. Das Unverseifbare stellte eine gelbbraune, mit Krystallen durchsetzte Masse von angenehm aromatischem Geruche dar; es gab die Becchi'sche Reaktion nicht. Chlor und Schwefel konnten nicht nachgewiesen werden.

Die Jodzahl betrug nach 4 Stunden 77,15.

0,5056 g Substanz verbrauchten an Jod 30,6 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.

Der bei der Gewinnung des Unverseifbaren zuletzt abdestillierte Aether-Alkohol war mit einem eigentümlichen Geruch behaftet; es lag die Vermutung nahe, daß dieser Körper mit Alkoholdämpfen ganz oder teilweise flüchtig sei.

Der vom Unverseifbaren abdestillierte absolute Alkohol zeigte auch den erwähnten Geruch. Auf Zusatz von Wasser zu dem völlig wasserhellen Destillat trat der angenehm aromatische, etwas pfefferminzartige Geruch stärker auf, während sich die Flüssigkeit schwach trübte.

Da das Unverseifbare zum Teil aus Phytosterin besteht, so erschien die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß der Riechstoff ein sekundäres Produkt, entstanden durch längere Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Phytosterin, sei.

Wie bereits erwähnt, konnte dies durch Versuche mit reinem Phytosterin festgestellt werden.

2 g Phytosterin aus Calabarbohnen (bezogen von E. Merck) wurden mit 100 g alkoholischer Kalilauge 10 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Die Zeit wurde solange gewählt, weil beim Extrahieren der Seifenlösung im Hagemann'schen Extraktionsapparat fast stets Lauge mit dem Aether in den Kolben gerissen wird, sodaß das in den Aether übergegangene Phytosterin längere Zeit mit Kalilauge in Berührung ist. Das wieder zurückerhaltene

[1]) Lewkowitsch, Chem. Technologie und Analyse der Oele, Fette und Wachse 1905, Bd. I, S. 287.

Phytosterin war mit demselben eigenartigen Geruche behaftet. Auch verhielt sich der vom Phytosterin abdestillierte Alkohol gegen Wasser ebenso, wie jenes vom Cottonöl-Unverseifbaren abdestillierte.

Der Stoff, welcher dem „Unverseifbaren" der Fette den eigenartigen Geruch verleiht, muß demnach als ein Spaltungsprodukt des Phytosterins angesehen werden. Eine nähere Identifizierung des Körpers war infolge der äußerst geringen Ausbeute nicht möglich.

Trennung des Unverseifbaren.

Eine Probe des Unverseifbaren wurde durch Erwärmen in viel absolutem Alkohol gelöst und zur Krystallisation beiseite gestellt. Folgende Krystallisationen wurden erhalten:

1.	Gelbgefärbte Krystalle . . .	Schmelzpunkt 132°
2.	Gelblich gefärbte Krystalle .	„ 135°
3.	Gelbliche Krystalle	„ 136°
4.	Fast weiße Krystalle	„ 138°
5.	Rein weiße Krystalle . . .	„ 139°

Der Umstand, daß aus der Mutterlauge Krystalle mit immer höherem Schmelzpunkt und größerer Reinheit erhalten wurden, spricht dafür, daß das Cottonöl-Unverseifbare nicht, wie bislang bekannt war, nur aus Phytosterin besteht, sondern daß noch einige andere feste Körper, wenn auch nur in sehr geringen Mengen, vorhanden sind.

Um eine möglichst rasche Trennung des flüssigen Anteils von dem festen zu erzielen, wurde das gesamte Unverseifbare mit gekühltem Petroläther (Sdp. 50°) durchgeknetet. Hierbei ging der flüssige Anteil in den Petroläther über, während das Rohphytosterin als fast weiße geruchlose Masse unlöslich zurückblieb. Der Rückstand zeigte nach dem Trocknen bei 110° einen Schmelzpunkt von 137—138°. Nach vielfachem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol gelang es ein rein weißes Phytosterin vom Schmp. 139° zu erhalten. Gleichzeitig konnte ein nur in äußerst geringen Mengen aus alkoholischer Lösung g e l a t i n ö s sich ausscheidender Körper vom Schmp. 80° erhalten werden.

Die P e t r o l ä t h e r l ö s u n g wurde etwas eingedampft und längere Zeit in Kältemischung gestellt. Es schied sich ein weißer amorpher Körper aus, der durch rasches Absaugen im Eistrichter von der stark gelbbraun gefärbten Petrolätherlösung getrennt wurde. Der so erhaltene Körper schmolz unscharf zwischen 165—170°.

Flüssiger unverseifbarer Anteil.

Nach dem Verdunsten des Petroläthers blieb eine sirupdicke, gelbbraun gefärbte Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch zurück, aus der sich nach längerem Stehen in Kältemischung ein krystallinischer Körper ausschied, der die für das Phytosterin charakteristische Salkowski-Hesse'sche Reaktion gab. Um das Oel völlig von dem Phytosterin zu trennen, wurde es in wenig Petroläther (Sdp. 50°) gelöst, in eine Kältemischung gestellt, und die ausgeschiedenen Krystalle im Eistrichter bei ca. —12° abgesaugt. Durch Wiederholung dieser Manipulation gelang es, nach dem Verdunsten des Petroläthers, den flüssigen Anteil als eine zähflüssige Masse, die auch nach längerem Stehen in Kältemischung keine Krystalle mehr abschied, zu erhalten. Der flüssige Anteil ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol und Petroläther. Die ätherische Lösung zeigt eine grünliche Fluoreszenz. Die Becchi'sche Reaktion trat nicht ein.

Der Brechungsindex $_{n}^{D}$ ist bei 40° 1,4909.

Die Jodzahl nach von Hübl war nach 24 Stunden 98,1.

0,1540 g Substanz verbrauchten an Jod 11,9 ccm $^{n}/_{10}$-Jodlösung.

Eine Molekulargewichtsbestimmung wurde mittels Gefrierpunktserniedrigung (Benzol als Lösungsmittel) ausgeführt.

Angewandt: 19,9200 g Benzol; 0,1584 g Substanz: Depression von 0,15°.

Hieraus berechnet sich das Molekulargewicht zu 270.

Der flüssige unverseifbare Anteil wurde der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen, wobei folgende fünf Fraktionen erhalten wurden:

1.	Dünnflüssig, schwach gelbliches Oel	98—111°,	22—25 mm Druck
2.	Dünnflüssig, gelbliches Oel	111—175°,	18 „ „
3.	Dickflüssig, schwach gelbbraunes Oel	175—200°,	18 „ „
4.	Dickflüssig, schwach gelbbraunes Oel	200—243°,	25 „ „
5.	Zähflüssig, gelbbraunes Oel	243—300°,	40 „ „

Bei längerem Stehen der Fraktion 5 schied sich ein krystallinischer Körper aus, der beim schwachen Erwärmen wieder in Lösung ging und infolge der geringen Menge nicht näher untersucht werden konnte.

Jodzahlen nach von Hübl.
(Einwirkungsdauer 18 Stunden.)

Fraktion 1.

Nicht ausgeführt, da zu wenig Material vorhanden.

Fraktion 2. 91,1.

0,1450 g Substanz verbrauchten an Jod 10,4 ccm $^{n}/_{10}$-Jodlösung.

Fraktion 3. 122,9.

0,0682 g Substanz verbrauchten an Jod 6,6 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.

Fraktion 4. 101,82.

0,1484 g Substanz verbrauchten an Jod 11,9 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.

Fraktion 5. 112,36.

0,2464 g Substanz verbrauchten an Jod 21,8 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.

Verbrennungen.

Fraktion 1.

Nicht ausgeführt, da zu wenig Substanz vorhanden war.

Fraktion 2.

0,1435 g Substanz gaben 0,4310 g CO_2 und 0,1664 g H_2O
80,05% C 12,85% H.

Fraktion 3.

0,1652 g Substanz gaben 0,5071 g CO_2 und 0,1898 g H_2O
83,73% C 12,85% H.

Fraktion 4.

0,1819 g Substanz gaben 0,5532 g CO_2 und 0,2068 g H_2O
82,96% C 12,82% H.

Fraktion 5.

0,1824 g Substanz gaben 0,5644 g CO_2 und 0,1975 g H_2O
84,39% C 12,11% H.

Stickstoff war nicht in den Verbindungen enthalten. Es handelt sich um sauerstoffhaltige Körper. Offenbar stehen die Verbindungen dem Phytosterin nahe, was das Auftreten der Phytosterinreaktionen beweist.

Zum Vergleich sind in der nachstehenden Tabelle die Phytosterinreaktionen dieser Verbindungen und des Baumwollsamenphytosterins zusammengestellt.

Fester unverseifbarer Anteil.

a) Phytosterin.

Das durch wiederholtes Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol erhaltene Phytosterin zeigte einen Schmelzpunkt von 139° und krystallisierte in sternförmig angeordneten seidenglänzenden Nadeln.

Die Drehung der alkohol-ätherischen Lösung, 0,6914 g in 10 ccm im 1 dm-Rohr bei 15°, betrug 1,6°; das spezifische Drehungsvermögen ist somit:

$$\alpha_D^{15^\circ} = \frac{\alpha . v}{l . p} = \frac{1{,}6 . 10}{1 . 0{,}6914} = -23{,}14^\circ.$$

Phytosterinreaktionen.

	Salkowski-Hesse		Hirschsohn	Liebermann-Burchard	Tschugajeff	Udranski
	$CHCl_3$	H_2SO_4				
Flüssiger Anteil .	schmutzig braun, violett, dann blauschwarz	dunkelbraun, grüne Fluoreszenz	rotbraun	schmutzig grün	rotbraun, starke grüne Fluoreszenz	rot, grün, rotviolett
Fraktion 1 . . .	schwach rotbraun	rot durchscheinend, grüne Fluoreszenz	desgl.	rotbraun, später hellgrün	rotbraun, schwachegrüne Fluoreszenz	intensiv blauviolett
Fraktion 2 . . .	desgl.	desgl.	nicht ausgeführt	nicht ausgeführt	nicht ausgeführt	nicht ausgeführt
Fraktion 3 . . .	desgl.	desgl.	rotbraun, später schwach rotviolett	nicht ausgeführt	nicht ausgeführt	intensiv blauviolett
Fraktion 4 . . .	desgl.	desgl.	rotbraun	nicht ausgeführt	rotbraun, grüne Fluoreszenz	intensiv blauviolett
Fraktion 5 . . .	desgl.	desgl.	desgl.	rot, rotbraun, blauviolett, dunkelgrün	stark rotbraun, starke grüne Fluoreszenz	intensiv blauviolett
Baumwollsamen-Phytosterin	scharlachrot, nach 1 St. kirschrot	stark grün fluoreszierend	sofort: —, 6 Min. schwach rosa, 30 Min. rotviolett, 3½ St. schwach blauviolett, 24 St. schwach braun	violett, blau, grün	rosa, grüne Fluoreszenz	rot, vorübergehend grün, dann allmählich schmutzig blau

Die Jodzahl nach von Hübl betrug nach 4 Stunden 62,79. 0,2552 g Substanz verbrauchten an Jod 12,62 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung. Aus der verbrauchten Menge Jod geht hervor, daß das Phytosterin nur ein Dibromid zu bilden vermag.

Wasserbestimmung.

0,9456 g lufttrockene Substanz verlor bei 105° 0,0412 g H_2O.

$C_{27}H_{46}O + H_2O$: Berechnet 1 Mol. H_2O 4,45% H_2O.
Gefunden 1 Mol. H_2O 4,36% H_2O.

Verbrennung.

1. 0,1208 g Substanz gaben 0,3610 g CO_2 und 0,1281 g H_2O.
2. 0,1340 g Substanz gaben 0,3993 g CO_2 und 0,1421 g H_2O.

Phytosterin $C_{27}H_{46}O + H_2O$: Berechnet 80,53% C; 11,52% H.
1. Gefunden 81,5 % C; 11,86% H.
2. Gefunden 81,27% C; 11,86% H.

Derivate des Phytosterins.

Phytosterinacetat.

4 g Phytosterin wurden mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohre eine Stunde im kochenden Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsgemisch, welches zu einer gleichmäßigen Masse erstarrt war, wurde in Aether gelöst und letzterer auf dem Wasserbade abgedampft. Das Rohacetat wurde durch vielfaches Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol gereinigt. Auf diese Weise wurden schöne, weiße, seidenglänzende (bis 1 cm) lange Nadeln vom Schmelzpunkt 123,5° erhalten; Böm er[1]) gibt den gleichen Schmelzpunkt an.

Die alkohol-ätherische Lösung 0,1864 g : 10 ccm lenkte im 1 dm-Rohr den polarisierten Lichtstrahl bei 15° um —0,40° ab; das spezifische Drehungsvermögen berechnet sich daraus wie folgt:

$$\alpha_D^{15^0} = \frac{\alpha . v}{l . p} = \frac{0,4 . 10}{1 . 0,1864} = -21,42^0.$$

Beachtenswert ist die niedrige spezifische Drehung des Baumwollsamenphytosterins und seiner Derivate.

Verbrennung.

1. 0,1391 g Substanz gaben 0,4106 g CO_2 und 0,1409 g H_2O.
2. 0,1132 g Substanz gaben 0,3372 g CO_2 und 0,1190 g H_2O.

Phytosterinacetat $C_{29}H_{48}O_2$: Berechnet 81,24% C; 11,29% H.
1. Gefunden 80,51% C; 11,07% H.
2. Gefunden 81,24% C; 11,75% H.

[1]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. Bd. IV, S. 884 (1901).

Phytosterinacetatdibromid.

2 g Roh-Phytosterinacetat wurden in 20 ccm Aether gelöst und mit 25 ccm Bromeisessig (5 g Brom in 100 ccm Eisessig) in der Kälte versetzt. Nach zweistündigem Stehen, wobei keine Trübung durch Ausscheiden von Krystallen stattfand, wurde die Flüssigkeit in einer dickwandigen Saugflasche unter gelindem Erwärmen im Wasserbad im Vakuum eingeengt und die ausgeschiedene Krystallmasse abgesaugt. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wurde eine weiße amorphe Masse vom Schmp. 125° unscharf und Zersetzungspunkt ca. 155° erhalten.

Brombestimmung.

0,1134 g Substanz gaben 0,0716 g AgBr.

Phytosterinacetatdibromid $C_{29}H_{48}O_2Br_2$: Berechnet 27,18% Br.
Gefunden 26,87% Br.

Es ist somit erwiesen, daß das Cottonöl-Phytosterin kein Tetrabromid zu bilden vermag, was auch A. Heiduschka und H. W. Gloth[1]) kürzlich festgestellt haben.

Alkohol aus dem Acetat.

1 g Phytosterinacetat wurde mit 40 ccm 96%igem Alkohol und 4 ccm 50%iger Kalilauge zwei Stunden über kleiner Flamme am Rückflußkühler gekocht. Das Gemisch wurde mit wenig Wasser verdünnt und mehrmals mit Aether ausgeschüttelt; der Aetherrückstand mehrfach aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Das auf diese Weise zurückgewonnene Phytosterin besaß den Schmp. 139°, also genau so, wie das durch Umkrystallisation erhaltene.

Verbrennung.

0,1376 g Substanz gaben 0,4082 g CO_2 und 0,1448 g H_2O.

Phytosterin $C_{27}H_{46}O + H_2O$: Berechnet 80,53% C; 11 52% H.
Gefunden 80,90% C; 11,77% H.

b) Körper vom Schmp. 81—82°.

Beim Umkrystallisieren des Rohphytosterins aus viel absolutem Alkohol schied sich zuerst eine flockige gelatinöse Masse[2]) aus, die durch schnelles Abfiltrieren von dem Phytosterin getrennt werden konnte. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol konnten auch die letzten Phytosterinkrystalle entfernt

[1]) Pharm. Zentralh. 49, S. 836 (1908).

[2]) Dieser Körper scheint mit dem Phytosterin vereint vorzukommen, so wurde er schon früher von Matthes und Rohdich in dem Kakao-Phytosterin beobachtet; es gelang jedoch nicht ihn zu isolieren.

werden. Die so erhaltene amorphe, etwas gelblich gefärbte Masse hatte einen Schmelzpunkt von 81—82°.

Wenn auch infolge der äußerst geringen Menge von einer Verbrennung Abstand genommen werden mußte, so zeigen doch die damit angestellten Phytosterinreaktionen, sowie der niedrige Schmelzpunkt, daß es sich um einen vom Phytosterin gänzlich verschiedenen Körper handelt. Besonders auffallend ist die Hirschsohn'sche Reaktion, bei der sofort starke blauviolette Färbung auftritt, während Phytosterin erst nach sechs Minuten schwach rot gefärbt wird. Im Gegensatz zum Phytosterin ist dieser Körper gesättigt. Die geringen Mengen — es wurden insgesamt nur 0,03 g erhalten — nahmen kein Jod auf.

Phytosterinreaktionen.

Salkowski-Hesse: $CHCl_3$ farblos; H_2SO_4 hellbraun, schwache grüne Fluoreszenz.

Hirschsohn: Sofort stark violettblau, dann blau, nach 3½ Stunden blaugrün, nach 24 Stunden grün.

Liebermann-Burchard: Schwach rosa, später hellgrün.

Udranski: Schwach rotbraun bis rosa.

c) Körper vom Schmp. 172°.

Die bei der Trennung des flüssigen Anteils vom Phytosterin aus der Petrolätherlösung durch Ausfrieren erhaltene amorphe Masse (Schmp. 165—170°) wurde nach dem Entfernen der mitausgeschiedenen Phytosterinkrystalle aus Aceton umkrystallisiert. Es wurden ca. 0,3 g weiße warzenförmige Krystalle erhalten, die bei 172° schmolzen, jedoch erst bei 180° völlig klar wurden; bei 240° zersetzte sich die Substanz, sie wurde braun und entwickelte Gasbläschen.

Der Körper löst sich leicht in Aether, absolutem Alkohol, Benzol, Chloroform, weniger leicht in Aceton.

Die alkoholische Lösung 0,1008 : 10 ccm lenkte den polarisierten Lichtstrahl im 1 dm-Rohr bei 15° um 0,37° nach rechts ab. Das spezifische Drehungsvermögen berechnet sich daraus wie folgt:

$$\alpha_D^{15^\circ} = \frac{\alpha . v}{l . p} = \frac{0{,}37 . 10}{1 . 0{,}1008} = + 36{,}7°.$$

Es sei darauf hingewiesen, daß Phytosterin im Gegensatz hierzu Linksdrehung besitzt.

Die Jodzahl nach von Hübl betrug nach 24 Stunden 63,31. 0,0668 g Substanz verbrauchten an Jod 3,33 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.

Verbrennung.

0,1296 g Substanz gaben 0,3730 g CO_2 und 0,1255 g H_2O
78,5% C 11,83% H.

Stickstoff war nicht nachweisbar; es handelt sich um eine sauerstoffhaltige Verbindung. Die einfachste Formel wäre: $C_{10}H_{16}O$ = 79% C, 10,4% H.

Eine nähere Charakterisierung konnte nicht vorgenommen werden, da das Material nicht ausreichte.

Phytosterinreaktionen.

Salkowski-Hesse: $CHCl_3$ erst schmutzig rot, später farblos; H_2SO_4 grünliche Fluoreszenz.

Hirschsohn: Sofort: —; nach 5 Minuten schwach rotbraun, nach 24 Stunden desgleichen.

Liebermann-Burchard: Gelb, rotviolett, rotbraun, grüne Fluoreszenz.

Tschugajeff: Rosa, grüne Fluoreszenz.

Udranski: Tief himbeerrot, rotviolett.

Die Phytosterinreaktionen wurden nach folgenden Vorschriften ausgeführt.

1. Salkowski-Hesse: Man löst Cholesterin bez. Phytosterin in Chloroform und fügt ein gleiches Volumen konzentrierte Schwefelsäure hinzu; das Chloroform wird blutrot, dann langsam purpurrot, während die Schwefelsäure grün fluoresziert.

2. Hirschsohn: 0,02 g Substanz werden auf einem Uhrglase mit 1—2 Tropfen eines Gemisches von 9 Teilen Trichloressigsäure und 1 Teil konzentrierter Salzsäure versetzt. Man bestimmt die Farbenübergänge innerhalb 24 Stunden.

3. Liebermann-Burchard: Versetzt man eine Lösung von Cholesterin (bezügl. Phytosterin) in trockenem Chloroform tropfenweise mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure, so wird die Flüssigkeit erst rosarot, dann violett, blau und schließlich dunkelgrün.

4. Tschugajeff: Wird Cholesterin in Eisessig gelöst, Acetylchlorid und Zinkchlorid zugesetzt und einige Minuten gekocht, so tritt eosinrote Farbe auf.

5. Udranski: Cholesterin resp. Phytosterin gibt auf einem Uhrglase mit Furfurol und konzentrierter Schwefelsäure versetzt eine lebhafte Rotfärbung, die später in Blau übergeht.

In nachstehender Tabelle sind die Phytosterinreaktionen der vorbeschriebenen Verbindungen und die Reaktionen von Cholesterin (Merck) und Phytosterin (Merck) zusammengestellt:

	Salkowski-Hesse		Hirschsohn	Liebermann-Burchard	Tschugajeff	Udranski
	$CHCl_3$	H_2SO_4				
Cholesterin (Merck)	purpurrot	stark grün fluoreszierend	sofort: —, nach: 6 Min schwach rosa, 30 Min rotviolett, 3½ Std. blauviolett, 24 Std. Stich ins Grüne	rosa, violett, blau, blaugrün	rosa, grüne Fluoreszenz	rot, vorübergehend grün, dann allmählich blauviolett
Phytosterin (Merck)	rot, später rotviolett	desgl.	sofort: —, nach: 6 Min. schwach rosa, 30 Min rotviolett, 3½ Std blauviolett, 24 Std. schmutzig braun	rosa, violett, blau, dunkelgrün	desgl.	rot, grün, ziemlich lange anhaltend, dann schmutzig grün
Phytosterin (Cottonöl)	scharlachrot, nach 1 Std. kirschrot	desgl.	sofort: —, nach: 6 Min. schwach rosa, 30 Min. rotviolett, 3½ Std. schwach blauviolett, 24 Std. schwach braun	rosa, violett, blau, grün	desgl.	rot, vorübergehend grün, dann allmählich schmutzig grün
Phytosterinacetat (Cottonöl)	desgl.	desgl.	sofort: —, nach: 30 Min. schwach rosa, 3½ Std. schwach blauviolett, 24 Std. schwach schmutzig braun	desgl.	desgl.	rot, allmählich grün, blau und zuletzt schmutzig blau
Körper vom Schmelzpunkt 81—82°	farblos	hellbraun, schwach grün fluoreszierend	sofort: stark violettblau, später blau, nach: 3½ Std. blaugrün, 24 Std. grün	schwach rosa, hellgrün	—	schwach rotbraun bis rosa
Körper vom Schmelzpunkt 172° ($C_{10}H_{16}O$)	erst schmutzig rot, später farblos	desgl.	sofort: —, nach: 5 Min. schwach rotbraun, 24 Std. desgl.	gelb, rotviolett, rotbraun, grüne Fluoreszenz	rosa, grüne Fluoreszenz	tief himbeerrot, später rotviolett

Die Ergebnisse der Arbeit sind kurz folgende:

1. Der charakteristische Geruch des „Unverseifbaren" ist ganz oder teilweise auf eine Zersetzung des Phytosterins beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge zurückzuführen.
2. Das Unverseifbare des Baumwollsamenöls läßt sich leicht in einen festen und einen flüssigen Anteil trennen.
3. Schwefel ist nicht im Unverseifbaren enthalten.
4. Die Becchi'sche Reaktion gibt das Unverseifbare nicht.
5. Der feste krystallinische Anteil besteht aus:
   a) Phytosterin vom Schmp. 139°, linksdrehend, mit einer Doppelbindung;
   b) einem Körper vom Schmp. 81—82°, gesättigt;
   c) einem sauerstoffhaltigen ungesättigten Körper vom Schmelzpunkt unscharf 172°, rechtsdrehend.
6. Der flüssige Anteil läßt sich durch Destillation reinigen und besteht aus sauerstoffhaltigen ungesättigten Verbindungen.

Durch die vorstehende Arbeit sollte ermittelt werden, ob der Körper, den wir in üblicher Weise durch Verseifen der Fette (Baumwollsamenöl) und Ausäthern der Seifenlösung und weitere Reinigung durch Umkrystallisieren aus Alkohol gewinnen und als Phytosterin bezeichnen, überhaupt eine einheitliche, von fremden Beimengungen freie, chemische Verbindung ist. Nach unseren Erfahrungen stimmen wir A. Windaus und A. Welsch[1]) völlig zu, daß die meisten der als neu beschriebenen Phytosterine über kurz oder lang aus der Literatur wieder gestrichen werden, da sie aus Mischungen bekannter Phytosterine bestehen. Deshalb hat der eine von uns, den von ihm und seinen Mitarbeitern isolierten 2 Moleküle Brom addierenden Phytosterinen auch keine neuen Namen gegeben.

Eine systematische Untersuchung der „unverseifbaren Anteile" der Fette ist unbedingt erforderlich. Schon A. Böm er[2]) schreibt: „Man darf wohl annehmen, daß in dem aus dem Aetherauszuge der Seifen auskrystallisierendem Alkohol „Phytosterin" keine vollständig einheitliche Substanz vorliegt." Die geringen Mengen, man kann von Spuren von Verunreinigungen reden, welche selbst den wiederholt umkrystallisierten Phytosterinen hartnäckig anhaften, und die wir isolieren konnten, drücken den Schmelzpunkt des Phytosterins herab. Zu prüfen wird sein, ob die nach verschiedenen Verfahren, z. B. nach dem von Forster & Riechelmann,

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 42, S. 612 (1909).

[2]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. Bd. 1, S. 82 (1898).

gewonnenen Phytosterine die gleichen Beimengungen enthalten. Es ist ja immerhin nicht ausgeschlossen, daß die beobachteten geringen Beimengungen erst beim Verseifen durch das lange Kochen mit alkoholischer Kalilauge usw. entstehen.

Wir sind mit der Untersuchung des Unverseifbaren anderer Fette beschäftigt und werden in Kürze weitere Mitteilungen machen.

Nachschrift.

Nach Fertigstellung dieser Arbeit kam uns die soeben erschienene Veröffentlichung von H. Wagner und J. Clement „Ueber Baumwollsamenölsatz" („Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm." Bd. XVII, S. 266 (1909) zu Gesicht. Die Autoren fanden in dem unverseifbaren flüssigen Anteile ca. 0,5% Schwefel. Wir prüften daraufhin nochmals die von uns aus Baumwollsamenöl erhaltenen flüssigen unverseifbaren Anteile auf Schwefel; es gelang uns jedoch nach keiner Methode diesen nachzuweisen. Es ist deshalb wohl anzunehmen, daß der Schwefel in dem Baumwollsamenölsatz sich nur als Verunreinigung findet. Sollte nicht der geringe Gehalt an Schwefel auf eine Zersetzung der Eiweißstoffe des Baumwollsamenölsatzes oder gar auf eine geringe anorganische Beimengung zurückgeführt werden können? Berechnet man die kleinste Molekularformel für die flüssige unverseifbare (schwefelhaltige) Verbindung unter Zugrundelegung unserer Verbrennungswerte und des von H. Wagner und J. Clement gefundenen Schwefelgehaltes von 0,56%, so ergibt sich eine Zahl von über 1000. Dieses Molekulargewicht halten wir für unwahrscheinlich, da wir für den flüssigen unverseifbaren Anteil nur ein mittleres Molekulargewicht von 270 festgestellt haben.

Mitteilungen aus dem pharmazeutischen Institut
der Universität Strassburg i. E.

Notizen über eine pharmakognostische Rarität: Myrocarpus-Balsam aus Brasilien (Cabureiba-Balsam von Piso; Baume du Pérou en coques von Guibourt).

Von Ed. Schaer.

(Eingegangen den 25. III. 1909.)

Vor einiger Zeit erhielt ich durch Vermittelung eines früheren Schülers, Herrn Fr. Loesch, von der Apotheke W. Waagen, Internationale Apotheke in Karlsruhe, einen braunen, in ausgehöhlten Früchten enthaltenen Balsam aus dem Nachlasse eines Herrn, der früher mehrere Jahrzehnte in Brasilien zugebracht hatte.

Bekanntlich sind nach der Entdeckung Amerikas neben den bis heute in unseren europäischen Pharmakopöen offizinell gebliebenen beiden Balsamen: *Balsamum peruvianum* und *Balsamum tolutanum* früherhin noch eine ganze Anzahl ähnlicher, teils von Toluifera-Arten, teils von anderen verwandten Leguminosen aus der Tribus der Sophoreen stammende oder auch ihrer Provenienz nach unbekannte Sekrete in den Handel gelangt, welche in der älteren pharmazeutischen Literatur unter mancherlei Namen (wie z. B. *Balsamum hispanicum*, *B. Indicum album*, *B. peruvian. sicc.*, *Opobalsamum sicc.*, *B. peruvian. alb.*, *B. peruvian. rubr.* etc.) figurieren. Eine dieser früher in Europa bekannten, aber längst obsolet und selten gewordenen Balsamarten liegt in der hier zu besprechenden Droge vor, und es ist deshalb vielleicht nicht ohne Interesse, auf einige ältere Nachrichten über diesen verschollenen südamerikanischen Balsam zurückzugehen und eine kurze Beschreibung desselben anzuschließen.

Eine sorgfältige Vergleichung des vorliegenden Balsams mit den Angaben der älteren Literatur hat zur Evidenz ergeben, daß es sich um das in dem Titel bezeichnete Pflanzenprodukt, d. h. um den von Piso beschriebenen Cabureibabalsam handelt, der später von Guibourt und anderen Autoren als „*Baume du Pérou brun*“ oder „*rouge en coques*“ oder „*en cocos*“ in den verschiedenen Auflagen seiner histoire naturelle des drogues simples angeführt wird. Dieses balsamartige Harz ist nach den Angaben der neueren

Literatur von den beiden einzigen bis jetzt bekannten Spezies der im Innern Brasiliens einheimischen, mit *Myrospermum* und *Toluifera* (Myroxylon) nahe verwandten von Fr. Allemão aufgestellten Gattung Myrocarpus abzuleiten, nämlich von *Myrocarpus fastigiatus* Allem. und *M. frondosus* Allem., welche in ihrer Heimat zugleich ein geschätztes, wohlriechendes Nutzholz liefern.

Eine der ältesten Nachrichten, wenn nicht die älteste Notiz, über unseren Balsam findet sich[1]) in einem von dem portugiesischen Mönche Purchas in den Jahren 1570—1600 verfaßten, erst 1625 gedruckten Werke über Brasilien („His Pilgrimes IV., 1308"), in welchem von dem „Cabueriba" (Cabure-iba)-Baum die Rede ist, „aus welchem durch Einschnitte und Aufsaugen des Sekretes mit Baumwolle ein geschätzter Balsam erhalten werde". Schon diese alte Bezeichnung „*Cabueriba*" erinnert an die noch heute in Brasilien für *Myrocarpus frondosus* vorkommende Benennung „*Cabriuva preta*" (schwarze Cabriuva)[2]).

Eine etwas eingehendere Beschreibung des Myrocarpusbalsams findet sich bereits bei dem holländischen Mediziner Willem Piso, der gegen die Mitte des 17. Jahrhunderts den Gouverneur von Holländisch-Brasilien, Grafen von Nassau-Siegen, als Leibarzt begleitete und mit seinem Freunde, dem Geographen und Astronomen Georg Markgraf, ein naturwissenschaftlich-medizinisches Opus über Brasilien veröffentlichte. In der einen 1648 bei Elzevir in Amsterdam gedruckten, von Johann de Laet aus Antwerpen besorgten Ausgabe: Historia naturalis Brasiliae ist im 4. Buche, 5. Kapitel (S. 57) des ersten Teiles (*Pisonis de medicina brasiliensis libri 4*) von zwei Bäumen des Namens „Cabureiba" die Rede. Von dem einen hier in Frage kommenden Cabureiba sagt Piso u. a.: „*Altera (arbor), de qua nos in praesenti agimus, folio est exiguo, instar Myrti, cortice cinereo, digitum crasso, tenui membrana miniati coloris, exterius cooperto, sub qua flavus liquor, quo totus cortex turgere solet, latitat, qui vetus gratiorem spirat odorem, quam si recens sit fitque consistentiae crassioris et coloris punicei.*

Revirescente arbore circa Februarium et Martium, luna plena, ex laeso cortice, pendulis vasculis, excipitur hoc balsamum fragran-

[1]) s. Flückiger u. Hanbury, Pharmacographia Ed. II (1879), S. 211.

[2]) Das portugiesische „preto" ist wie das italienische „nero" zugleich allgemeinere Bezeichnung für dunkelgefärbte Dinge, daher auch z. B. „especies pretos" = dunkle Spezereien wie Zimmt, Gewürznelken, Pfeffer und in obigem Ausdruck „Cabriuva preta" als Hinweis auf den bräunlichrotgefärbten Balsam.

tissimum et praestantissimum Cabureicica dictum. Aedes non solum, sed lucos integros gratissimo odore, peruviano perquam simili, inficit. Substantia est compacta et tenaci, sed calefactum sequaci et ductili. Circa fluvium potissimum Jeneiro et in districtu divi Vincentii et Spiritus Sancti, quam in Parnambucensi crebrius reperitur, licet non adeo magna quantitate, inde ad nos deferatur."

Wenn auch aus dieser letzten Bemerkung zu folgern ist, daß zu Piso's Zeit der brasilianische Cabureibabalsam von Myrocarpus im europäischen Handel noch nicht erhältlich war[1]), so finden sich doch schon gegen Ende des 17. Jahrhunderts in europäischen Drogenbüchern Nachrichten, die sich auf diesen Balsam beziehen können, wenngleich daran zu erinnern ist, daß schon um diese Zeit in europäischen Apotheken Toluifera- oder Myroxylonbalsame trockner oder wenigstens dickflüssiger Konsistenz vorkamen, welche ähnlich wie gewisse Curaresorten in ausgehöhlten kürbisartigen Früchten importiert wurden, so daß auch solche Ausdrücke wie „Baume en coque", „Balsam in der Kürbsen" etc. sich nicht notwendig stets auf ein und dasselbe Produkt beziehen müssen.

So finden wir in N. Lémery's (1645—1715) Dictionnaire des drogues simples bereits einen „Baume du Pérou sec ou en coques" erwähnt, und in Pierre Pomet's seinerzeit weit verbreiteter Histoire générale des drogues (Paris 1694) ist Kapitel 48 des 7. Buches (S. 277) dem Perubalsam gewidmet. Der Passus, der hier in Frage kommt, lautet:

„*Nous vendons à Paris de trois sortes de Baumes sous le nom de Baume du Pérou, sçavoir le blanc, que l'on appelle Baume d'incision; celui en coque, qui est apellé Baume sec et le Baume noir, qui est apellé Baume de Lotion.....*

Le second est le Baume en coque ou Baume dur, qui distille des branches coupées, au bout des quelles on attache des cohines ou maracas (altfranzösischer Ausdruck für die ausgehöhlten Früchte des Kalebassenbaumes Crescentia Cujete L. Bignoniac.) *pour en recevoir une espèce de lait qui en tombe, de la même manière que la vigne nous rend une eau claire. Lors que ces cohines sont pleines, on en remet d'autres, en continuant toujours jusqu'à ces arbres ne distillent plus. Alors on expose ces cohines dans des lieux chauds pendant quelques jours, afin que ce lait se congelle et change de couleur.*"

Da in dieser Beschreibung von Pomet weder von der botanischen und geographischen Provenienz, noch von den weiteren

[1]) Auch bei früheren Autoren, wie z. B. in der bekannten Schrift von Monardes (Sevilla 1574) läßt sich Sicheres über den brasilianischen Myrocarpusbalsam nicht nachweisen.

Eigenschaften des „*Baume en coque*" die Rede ist, so läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden, ob hier der in der Ueberschrift genannte, in ausgehöhlten Früchten in den Handel gekommene und von Piso als „Cabureiba" beschriebene harzartige Myrocarpus-balsam gemeint ist[1]). Bemerkenswert bleibt immerhin die weitere Mitteilung von Pomet, daß dieser „Baume en coque" neben einigen anderen Drogen, wie *Storax in granis*, *Benzoe in lacrymis*, *Aloe socotrina*, *Myrrha* etc. ein Hauptingrediens des seinerzeit berühmten „*Baume de Monsieur le Commandeur*" gewesen ist, welcher in den Pharmakopöen und pharmazeutischen Manualen bis in die neuere Zeit als „*balsamum commendatoris*" figurierte, und dessen vielfachen damaligen Anwendungen als externum und internum Pomet in seinem Werke ein eigenes Kapitel gewidmet hat.

Von den Ansichten der neueren Pharmakognosten des 19. Jahrhunderts kommen hauptsächlich die Angaben von Guibourt in Frage, der nicht allein über eine ausgedehnte Sammlung verfügte, sondern auch mit sehr zahlreichen Korrespondenten in allen Ländern verkehrte. Da mir die allerersten Auflagen seiner Histoire naturelle des drogues simples nicht zur Hand sind, gebe ich hier den auf „Baume du Pérou en coques" bezüglichen deutschen Text wieder, wie er sich in E. Martiny's Encyklopädie der medizinisch-pharmazeutischen Naturalien- und Rohwarenkunde (1843) Bd. I, S. 90—93, findet. Guibourt bemerkt (3. Auflage seines Werkes) in seinem Artikel über Perubalsam: „Ich kenne nur zwei Substanzen, die diesen Namen verdienen, und dies zwar weniger, weil sie aus Peru kommen, als weil sie von zwei sehr analogen Bäumen abstammen, von denen der eine stets als solcher erkannt worden ist, der den sogenannten Perubalsam liefert. Ich bezeichne diese beiden Substanzen mit dem Namen „Perubalsam in Kokosnußschalen" (Baume du Pérou en coccos) und „flüssiger oder schwarzer Perubalsam" (Baume du Pérou liquide ou noir). Der erste dieser Balsame fließt entweder von selbst oder vermittels Einschnitten aus einem Baume Perus, Columbiens und der entferntesten Provinzen Brasiliens, dem Myroxylon peruiferum. Er wird in kleinen Kokosnußschalen aufgefangen, in denen er etwas verhärtet, und die mit einem Mastixüberzug verschlossen sind.

[1]) Daß übrigens auch noch in viel späterer Zeit über Herkunft und Natur der verschiedenen Myroxylon- und Myrocarpusbalsame Unklarheit herrschte, ist u. a. auch aus Murray's „Apparatus Medicaminum" ersichtlich, in dessen 6. Bande (1792, S. 112) von dem Balsamum peruvianum album bemerkt wird: An hocce „balsamum peruvianum siccum. Gallis baume en coques dictum"?

Dieser sehr seltene, halbflüssige krümelige Balsam hat eine ziemlich dunkelbraune Farbe; er ist nicht durchsichtig, außer wenn man ihn in eine dünne Fläche auf einer Glasplatte ausbreitet, und von der Konsistenz eines dicken Terpentins. Er scheint aus einer flüssigeren und aus einer starreren, gleichsam krystallinischen Masse gebildet zu sein. Sein Geschmack ist aromatisch süß und sein Geruch sehr angenehm, die Mitte zwischen Tolubalsam und weichem Liquidambar (Styrax liquidus) haltend, aber von beiden verschieden." Diesem Auszuge aus Guibourt fügt Martiny die Notiz bei: „Vielleicht ist dieser Balsam derselbe, von dem v. Martius (der Autor der Flora brasiliensis) sagt, daß er dem echten Perubalsam sehr ähnlich ist, und daß ihn ein Hülsenbaum einiger Gegenden Brasiliens liefere, welcher mutmaßlich der Gattung Myroxylon angehört. Er wird in den büchsenartigen jungen Früchten der Sabucaja[1]) von den Indianern an die Küste von Ilheos, oder auch an die der Provinzen Porto Seguro und Espiritu Santo gebracht. Th. Martius (Pharmakognost in Erlangen) hat mit diesem Balsam, der ziemlich alt zu sein schien, Versuche angestellt und gefunden, daß er sich im ganzen wie echter Perubalsam verhält[2])."

Etwas bestimmter drückt sich nun die nach dem Tode Guibourt's von G. Planchon besorgte 7. Auflage (1876) seiner Pharmakognosie aus, wo wir (Bd. III, S. 476) nachstehenden Passus über „Baume du Pérou brun" finden:

„Baume du Pérou en cocos de ma 3e édition. Je laisse encore à cette substance le nom de baume du Pérou, quoique j'aie lieu de penser qu'elle soit originaire du Brésil et qu'elle ne soit autre chose que le „Cabureicica" de Pison, produit par le Cabureiba, arbre très vaste et aromatique, à feuilles petites, semblable à celles du myrte, croissant dans les districts de Saint-Vincent et du Saint-Esprit, ainsi que dans la province de Pernambouc. Ce qui me fait croire qu'il en est ainsi, c'est que Fr. Ph. Martius nous apprend que ce baume qui est d'une fragrance extraordinaire et semblable à celui du Pérou, est renfermé par les Indiens dans les fruits non murs d'une espèce d'Eschweilera ou de Lecythis, et que le fruit dans le quel le baume du Pérou brun est ordinairement renfermé et que j'avais pris anciennement pour un petit coco, est en effet le fruit d'une lecythidée". Es folgen sodann einige

[1]) Als Sabucaja, Sapucaja werden in Brasilien mehrere Lecythis-Spezies, so u. a. L. Ollaria L., L. Urnigera Mart., L. lanceolata Poir. (Fam. der Myrtaceen-Lecythidaceen) bezeichnet.

[2]) Guibourt's pharm. Warenkunde von Th. Martius, 3 Abteil., S. 451.

Bemerkungen über das Aussehen des Balsams, die mit den schon oben zitierten Angaben des Textes der 3. Auflage übereinstimmen.

Wie aus den oben wiedergegebenen Stellen des Werkes von Guibourt hervorgeht, hat dieser Autor den von ihm beschriebenen „Baume du Pérou brun en coques" und damit stillschweigend auch den mit diesem Sekrete als identisch betrachteten Cabureibabalsam von Piso von Myroxylon peruiferum L. fil. abgeleitet. In der Tat hat der Umstand, daß diese im nördlichen Südamerika weit verbreitete Spezies, mit welcher die in Brasilien als „Oleo vermelho" bekannte von Allemão als Myrospermum erythroxylum beschriebene Art zusammenfallen dürfte, in mehreren Distrikten Columbiens, Ecuadors und Brasiliens einen aromatischen Balsam zu liefern scheint[1]), sowohl in der älteren, wie selbst in der neueren Literatur zu Verwechselungen der Stammpflanzen des schon von Piso besprochenen Cabureiba- oder Cabriuvabalsams geführt, wie denn beispielsweise noch in Mérat und de Lens „Dictionnaire universel de matière medicale (Paris 1839) Bd. II, S. 3. „Cabureiba" als brasilianischer Name für Myroxylon peruiferum L. fil. angeführt wird. Doch finden wir schon in Rosenthal's seinerzeit mit Recht geschätzter „Synopsis plantar. diaphoricar. (Erlangen 1862), S. 1047, sowie in Dragendorff's „Heilpflanzen" (Stuttgart 1898), S. 307—308, die richtige Ableitung des „Cabureiba" von den beiden Myrocarpus-Spezies *M. frondosus* Allem. und *M. fastigiatus* Allem., wie solche neuerdings auch in Engler-Prantl's „Pflanzenfamilien" III. Teil, 3. Abteil. (Leipzig 1894), S. 189, bestätigt wird. Fraglich bleibt vorläufig immerhin, ob in Brasilien und den angrenzenden Gebieten die in der Literatur für Baum und Sekret von Piso's „*Cabureicica*" erwähnten südamerikanischen Namen wie Cabureiba, Cabriuva, Jacaranda-cabuna, Anguay, Ibira-paye, Agu-arachay, Oleo Pardo ausschließlich den beiden angeführten Myrocarpus-Arten entsprechen oder gelegentlich auch anderen Bäumen, besonders der Gattung Toluifera, zukommen? Es ist hierbei auch daran zu erinnern, daß die Produkte von Myroxylon peruiferum L. fil. (Toluifera peruifera Baill.) und von Myrocarpus-Spezies bald als feste, ausgetrocknetem Tolubalsam ähnliche Harze, bald als eigentliche Balsame von Honig- oder Terpentinkonsistenz beschrieben werden.

Zum Schlusse mögen nun noch einige Angaben über die äußeren Merkmale und einige physikalisch-chemische Eigenschaften

[1]) s. Flückiger u. Hanbury, Pharmacographia Ed. II (1879), S. 210, sowie Peckolt, Jahresber. f. Pharm. 1879, 58.

des in die hiesige Sammlung gelangten „Baume du Pérou en coques" beigefügt werden.

Der Balsam findet sich in kleineren ausgehöhlten Früchten eingeschlossen, deren weite Oeffnung mit einer dünneren, etwas übergreifenden Wachsschicht, eine Art Deckel bildend, verschlossen ist. Nach Entfernung dieses Wachsüberzuges, sowie des Balsams (durch Lösungsmittel), wiegen die napfförmigen, etwa einem querdurchschnittenen Ei entsprechenden leeren Behälter, 15—16 g, mit Balsam und Wachsschicht dagegen durchschnittlich 40 g, wobei die Differenz von ca. 24 g zu etwa der Hälfte oder zwei Dritteln dem eingeschlossenen Balsam entspricht, welcher übrigens infolge von Undichtigkeiten und langen Uebereinanderlagerns der Behälter zum Teil ausgeflossen ist und deshalb auch die äußeren Wände überzieht. Die leeren Behälter fassen etwa 15 g Wasser, zeigen an der Oeffnung bei einer Wanddicke von 3—4 mm einen äußeren Durchmesser von ca. 40 mm, eine Lichtweite von 30—32 mm und eine Lichthöhe von ca. 35 mm. Der noch etwas weich gebliebene, klebrig zähe Balsam entspricht sowohl hinsichtlich seiner rotbraunen Färbung, als besonders auch seines angenehm aromatisch-balsamischen Geruches durchaus den in den Schilderungen von Piso und Guibourt enthaltenen Angaben; doch war es mir nicht möglich, die von letzterem Autor angedeutete mikrokrystallinische Beschaffenheit einwandsfrei zu konstatieren, was aber vielleicht mit der notorisch mehr als 50 jährigen Aufbewahrung der Droge zusammenhängen kann.

Der Seltenheit des Objektes halber habe ich nur ein Exemplar der den Balsam enthaltenden Früchte zu einigen Versuchen verwendet, um 1. über die Natur der Frucht, die als Behälter dient, 2. über die Beschaffenheit des Deckels bezw. Verschlusses und 3. den Charakter des Balsams selbst einigen Aufschluß zu gewinnen. Eigentümlicherweise weichen die Meinungen von Guibourt und von Martius bezüglich des ersten Punktes insofern voneinander ab, als ersterer, wenigstens in den früheren Auflagen seiner Warenkunde, als Behälter des „Baume du Pérou en coques" (oder „en cocos"), kleine Kokosnüsse annimmt, während Martius von der Aufsammlung des Balsams in kleineren bezw. unreifen Früchten von Lecythis-Arten spricht, welch' letzterer Ansicht sich dann auch Guibourt in einer späteren Auflage anschließt, ohne freilich auf eine nähere Untersuchung der Früchte einzutreten.

Eine nähere Prüfung der fraglichen ausgehöhlten Frucht, welche der Direktor des hiesigen botanischen Instituts, Herr Professor Dr. Jost, auszuführen die Güte hatte, ergab, daß es

sich höchst wahrscheinlich um die Frucht einer kleinfrüchtigen brasilianischen Palmenart handelt, nicht aber um eine Myrtaceenfrucht (Lecythis). Wenn daher sowohl die frühere Ansicht Guibourt's, als diejenige von Martius, sich als richtig erweisen sollte, so würde der bestehende Widerspruch sich wohl durch die Annahme lösen lassen, daß je nach den Gebieten, in denen der Cabureibabalsam eingesammelt wird, bald die eine, bald die andere Frucht zur Verwendung gelangt.

Hinsichtlich der Natur des deckelartigen Verschlusses der Behälter haben die Versuche ergeben, daß die mißfarbig dunkle Substanz jedenfalls nicht einem mastixähnlichen Harze (s. o. bei Guibourt), sondern einem Wachse entspricht, wie dies schon daraus hervorgeht, daß dieselbe bei Körperwärme erweicht und knetbar wird. Eine sichere Identifizierung als ein bestimmtes tierisches oder pflanzliches Wachs (möglicherweise Ocubawachs?) wurde namentlich durch den Umstand erschwert, daß das Wachs stark mit dem Balsam imprägniert ist, so daß der Wert allfälliger Schmelzpunkt-, Säurezahl- und Jodzahlbestimmungen a priori illusorisch erscheinen mußte. Dagegen verriet sich die Wachsnatur deutlich durch das gallertartige Erstarren der erkalteten Lösung in heißem starken Alkohol, oder noch besser in warmer weingeistiger Chloralalkoholatlösung, eine Erscheinung, die besonders bei einigen vegetabilischen Wachsarten zu beobachten ist.

Der Balsam selbst zeigt in seinen physikalisch-chemischen Eigenschaften, besonders seinen Löslichkeitsverhältnissen, große Analogie einerseits mit Perubalsam, andererseits mit Tolubalsam, Styrax und Benzoe. Das chemische Verhalten bei der Behandlung der ätherischen Lösung mit Karbonaten, sowie bei der Verseifung mit alkoholischem Kali zeigte, daß der Balsam kleine Mengen freier aromatischer Säure (Benzoesäure) enthält, und daß das Harz ein Gemenge von Estern aromatischer Alkohole und von Harzalkohol-Estern der Benzoesäure darstellt. Zimmtsäure ließ sich nicht nachweisen, obwohl die isolierte, anscheinend reine und farblose aromatische Säure einen um 3—4 Grade höheren Schmelzpunkt als chemisch reine Benzoesäure aufwies, was ohne Zweifel auf eine unbekannt gebliebene Verunreinigung hinweist. Ebenso konnten auf Anwesenheit von Vanillin scharfe Reaktionen nicht erhalten werden. Jedenfalls schließt sich dieser obsolete Balsam der Reihe der Balsame im engeren Sinne, d. h. der sogenannten aromatischen Balsame, insbesondere den Toluiferasekreten an.

Ueber die Verbreitung der Chlorogensäure in der Natur.

Von Dr. K. Gorter.

(Eingegangen den 30. III. 1909.)

Gelegentlich meiner Untersuchungen über die Bestandteile des Kaffees habe ich dargetan, daß die von früheren Forschern beschriebene Kaffeegerbsäure kein chemisch einheitlicher Körper ist, sondern ein Gemenge von Substanzen, wovon ich die Chlorogensäure und die Coffalsäure, beide im krystallisierten Zustande, habe isolieren können. Ein eingehendes Studium dieser beiden Säuren, und namentlich der Chlorogensäure, ist im Jahre 1907 als Bulletin No. XIV des Departements für Landwirtschaft in Niederländisch-Indien erschienen und auch in den Annalen der Chemie (Bd. 358, S. 327 und Bd. 359, S. 217) veröffentlicht. Das fortgesetzte Studium der letztgenannten Säure hat mich dazu geführt, eine große Anzahl verschiedener Pflanzen auf das Vorkommen dieser Säure hin zu prüfen und damit einen Beitrag zur Kenntnis der Verbreitung derselben in der Natur zu liefern.

Bevor ich die erzielten Resultate hier bekannt gebe, möchte ich zuerst einen Ueberblick von unserer heutigen Kenntnis der Chlorogensäure geben.

Die Chlorogensäure ist zuerst von Payen aus Kaffee, und zwar als eine Doppelverbindung mit Kali und Koffein, isoliert worden, welche er das „*sel naturel du café*" nannte. Spätere Forscher haben, mit Ausnahme von Griebel[1]), die Resultate Payens nicht bestätigen können; es ist mir jedoch gelungen, dieses chlorogensauren Kalikoffeins wieder habhaft zu werden und daraus nach geeigneter Methode die reine krystallisierte Chlorogensäure zu gewinnen. Diese ist sodann Gegenstand einer eingehenden Untersuchung geworden, wovon die Resultate in obengenannter Literatur niedergelegt sind.

Die Chlorogensäure ist eine in farblosen Nädelchen krystallisierende zweibasische Säure, welche bei 208° schmilzt[2]) und die

[1]) Griebel: Ueber den Kaffeegerbstoff. Diss. München, 1903.

[2]) Früher habe ich den Schmelzpunkt bei 206—207° gefunden; die durch das Calciumsalz hindurch gereinigte Säure schmilzt jedoch scharf bei 208°.

Zusammensetzung $C_{32}H_{38}O_{19}$ aufweist. Sie ist eine ziemlich starke Säure, wie aus der Bestimmung der Dissoziationskonstante nach dem Verfahren von Salm[1]) hervorgegangen ist. Dabei kam Methylviolett als Indikator zur Anwendung und wurde K (= 100 k) zu 0,22 gefunden. Hieraus ist ersichtlich, daß die Chlorogensäure eine noch etwas stärkere Säure ist wie die Weinsäure (K = 0,097).

Es wurden mehrere Salze dargestellt, welche größtenteils schön krystallisiert erhalten wurden. Es sind dies folgende:

Chlorogensaures Calcium . . . . . $C_{32}H_{36}O_{19}Ca + 6\frac{1}{2} H_2O$.
Chlorogensaures Magnesium . . . $C_{32}H_{36}O_{19}Mg + 5 H_2O$.
Chlorogensaures Zink . . . . . $C_{32}H_{36}O_{19}Zn + 5 H_2O$.
Chlorogensaures Blei . . . . . $C_{32}H_{36}O_{19}Pb + 2 H_2O$.
Chlorogensaures Blei (basisch) . . $C_{32}H_{36}O_{19}Pb.2\,PbO$.
Chlorogensaures Benzidin . . . . $C_{32}H_{38}O_{19}.C_{12}H_{12}N_2$.
Schmp. 166° unter Aufschäumen.
Chlorogensaures Benzidin (basisch) $C_{32}H_{38}O_{19}.(C_{12}H_{12}N_2)_2 + 10 H_2O$.
Schmp. 170—171°.
Chlorogensaures Strychnin . . . . $(C_{32}H_{38}O_{19})_2.(C_{21}H_{22}N_2O_2)_3 + 2H_2O$.
Schmp. 235°.
Chlorogensaures Anilin . . . . . $C_{32}H_{38}O_{19}.(C_6H_5NH_2)_2$.
Schmp. 174°.

Es soll hier ausdrücklich betont werden, daß die Chlorogensäure nicht zu den Gerbsäuren zu zählen ist; daher ist der Name Kaffeegerbsäure aus der Literatur zu streichen, da dieser sich nur, wie des näheren weiter unten dargelegt werden soll, auf eine unreine Substanz bezieht, deren Reaktionen hauptsächlich auf Rechnung der Chlorogensäure zu setzen sind.

Das Verhalten gegen Reagentien erhellt aus folgender Uebersicht:

Mit Eisenchlorid färbt sich die Lösung grasgrün und wird dann durch Zusatz von Sodalösung in Blau und Rotviolett umgewandelt. Es ist dies genau dasselbe Verhalten wie es bei Brenzkatechin, Protokatechusäure und Kaffeesäure beobachtet wird.

Uranylacetat gibt in den einigermaßen konzentrierten Lösungen ein Präzipitat; dasselbe wird auch wahrgenommen mit Kupferacetat, mit dichromsaurem Kalium, mit salzsaurem Chinin und mit dem Reagens von Gardiner (Ammoniummolybdat und Chlorammonium), Reagentien, welche öfters zur Charakterisierung der Gerbstoffe benutzt werden. Molybdänsaures Ammonium für sich gibt keine Fällung, sondern nur eine rote Färbung. Im Gegensatz zu den Gerbsäuren wird die Lösung von Chlorogensäure durch

[1]) Ztschr. f. physik. Ch. Bd. 57, S. 471.

Eiweiß, Gelatine und Antipyrin nicht gefällt; auch kann die Säure mit tierischer Haut der Lösung nicht entzogen werden.

Nach Griebel gab die von ihm dargestellte Kaffeegerbsäure mit Gelatine eine Fällung; jedoch ist das nach meiner Erfahrung mit den ursprünglichen Kaffee-Extrakten nicht der Fall und muß somit angenommen werden, daß diese gelatinefällenden Substanzen erst beim Verdunsten der Lösung entstanden sind. Es ist demnach nicht angängig, diese Kaffeegerbsäure als einen ganz unzersetzten, chemisch einheitlichen Körper zu betrachten. Das nämliche könnte von verschiedenen, in der Literatur angegebenen Gerbstoffen gesagt werden. Auf diesem Gebiete herrscht überhaupt noch große Unklarheit, welche wohl hauptsächlich ihre Ursache in den großen Schwierigkeiten hat, womit die Reindarstellung dieser Substanzen verknüpft ist; überdies hält es sehr schwer die Einheitlichkeit dieser amorphen Stoffe mit Sicherheit festzustellen. Es ist nicht zweifelhaft, daß wir es in vielen Fällen mit Gemischen von verschiedenen Körpern zu tun haben, deren Trennung bis jetzt an außerordentlichen Schwierigkeiten gescheitert ist. Dies ist eben auch der Fall mit der Kaffeegerbsäure gewesen.

Hlasiwetz und andere Forscher meinten in der Kaffeegerbsäure ein Glykosid erblicken zu sollen, das bei der Einwirkung von Kalilauge Kaffeesäure abspaltet. Später ist jedoch die glykosidische Natur dieser Säure angezweifelt worden, und haben verschiedene Forscher dargetan, daß unter keinen Umständen aus der Kaffeegerbsäure Zucker hervorgeht. Es war damit die Frage nach der Glykosidnatur dieser Säure endgültig verneinend beantwortet; jedoch blieb die eigentliche Natur der Substanz fraglich. Vor einigen Jahren wurde von Griebel (loc. cit.) darauf hingewiesen, daß bei der Alkalispaltung dieser Säure nicht nur Kaffeesäure entsteht, sondern daß nebenbei Valeriansäure gebildet wird. Diese Angaben Griebel's sind nach meinen Erfahrungen dahin zu deuten, daß die Valeriansäure aus der von mir zum ersten Male aus Kaffee isolierten krystallisierten Coffalsäure hervorgeht, und daß die Kaffeegerbsäure aus einem Gemenge von Körpern besteht, von denen ich die Chlorogensäure und die Coffalsäure weiter habe studieren können.

Bei der Einwirkung von Alkali wird die Chlorogensäure leicht nach folgender Gleichung in Kaffee- und Chinasäure zerlegt:

$$C_{32}H_{38}O_{19} + H_2O = 2\,C_9H_8O_4 + 2\,C_7H_{12}O_6$$

Chlorogensäure + Wasser = Kaffeesäure + Chinasäure.

Säuren gegenüber verhält sie sich in ganz anderer Weise. Beim Kochen mit schwachen Säuren, wie z. B. Essigsäure, bleibt

sie gänzlich unverändert; dies ist auch noch der Fall mit Weinsäure. Mit stärkeren Säuren hingegen, wie Oxalsäure, Salzsäure und Schwefelsäure, wird der größere Teil unter Kohlensäureentwickelung zerlegt, der kleinere fällt derselben Zersetzung, wie oben angegeben, durch Alkali, anheim. Es sind dies sehr bemerkenswerte Umwandlungen, die mich, im Verein mit dem Studium der Acetylierung, zur Aufstellung einer Strukturformel für die Chlorogensäure geführt haben. Die Einzelheiten dieser theoretischen Betrachtungen wolle man an anderer Stelle (loc. cit.) nachsehen. Hier sei nur mitgeteilt, daß es mir bisher nicht gelungen ist, das andere hierbei entstehende Reaktionsprodukt analysenrein zu fassen; es konnte jedoch in Uebereinstimmung mit der theoretischen Auffassung festgestellt werden, daß dieses nicht saurer Natur ist. Weiter habe ich gefunden, daß sich dasselbe ganz charakteristisch gegen Eisenchlorid verhält, worauf ich eine Methode gegründet habe, welche gestattet, die Chlorogensäure in Pflanzen aufzufinden.

Kocht man einige Milligramme Chlorogensäure während einer Stunde mit verdünnter Salzsäure, welche man sich durch Vermischen von 200 ccm konzentrierter Salzsäure mit 800 ccm Wasser bereitet hat, so bekommt man eine, in größeren Konzentrationen trübe Reaktionsflüssigkeit, mit rotvioletter Farbe und kräftig blauer Fluoreszenz. Durch Schütteln mit Aether kann das Reaktionsprodukt darin mit gelblicher Farbe und blauer Fluoreszenz übergeführt werden. Man schüttelt nachher die ätherische Lösung zuerst mit einer verdünnten Bikarbonatlösung und wäscht sie dann noch zweimal mit Wasser. Wenn man nun die in dieser Weise vorbereitete ätherische Lösung auf eine verdünnte Lösung von Eisenchlorid gießt (etwa 4 ccm Wasser mit einem Tropfen einer 5%igen Eisenchloridlösung), so erhält man beim Umschütteln nach kurzer Zeit (1—2 Minuten) eine mehr oder weniger kräftige violette Verfärbung der wässerigen Schicht, während der Aether sich blaßgelb färbt. Es ist jedoch für das Gelingen dieser Reaktion unbedingt erforderlich, daß die ätherische Lösung nicht zu konzentriert sei. In diesem Falle ist sie vorher mit Aether zu verdünnen. Offenbar entwickelt sich die Farbe erst infolge einer Oxydation; es läßt sich daher gewöhnlich auch beobachten, daß sie nach einiger Zeit allmählich wieder verblaßt.

In ihrer Anwendung zur Untersuchung von Pflanzenteilen gestaltet sich die Reaktion wie folgt:

10 g der frisch zerschnittenen, morgens um 7 Uhr gepflückten Blätter, wurden während einer Stunde mit 50 ccm Salzsäure obiger Konzentration unter Rückfluß gekocht, das Filtrat wurde hierauf

mit 15 ccm Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung alsdann wie oben angegeben gereinigt und schließlich zur Reaktion verwendet.

Diese Reaktion ist nach meiner Erfahrung überaus charakteristisch für die Chlorogensäure. Zur Bestätigung habe ich auch die Chlorogensäure aus einigen Pflanzen, worin ich sie mit Hilfe meiner Reaktion aufgefunden hatte, in reiner krystallisierter Form isoliert. Ich hoffe über die weiteren diesbezüglichen Versuche nachträglich noch zu berichten.

In nachstehender Tabelle habe ich die positiven und die negativen Ergebnisse meiner Untersuchungen verzeichnet. Ich habe mich dabei vorläufig auf die Untersuchung der Blätter von 230 verschiedenen Arten beschränkt, welche größtenteils zu verschiedenen Geschlechtern gehören. In 98 Fällen konnte ich mit meiner Reaktion ein positives Resultat erzielen.

Man ersieht daraus, daß es Pflanzenfamilien gibt, welche in jeder oder in fast jeder untersuchten Art Chlorogensäure aufweisen, wie die Familie der Araliaceae, Convolvulaceae, Borraginaceae, Gesneraceae, Acanthaceae und Compositae. In anderen Familien hingegen konnte diese Säure bis jetzt nicht aufgefunden werden.

Ich habe die Tabelle mit einigen Literaturangaben versehen, woraus hervorgeht, daß frühere Forscher in verschiedenen Pflanzen Kaffeegerbsäure vermutet haben. Die diesbezüglichen Angaben sind jedoch sehr unbestimmt und gründen sich nur auf ein übereinstimmendes Verhalten gegen Reagentien. Selten wurde darauf Rücksicht genommen, zu zeigen, ob auch die betreffende Säure mit Kalilauge derselben Spaltung unterliegt, wie es für die Kaffeegerbsäure von Hlasiwetz angegeben ist, und niemals kann von chemisch reinen Substanzen die Rede gewesen sein. Ich habe diese Literaturangaben, welche somit auf das Vorkommen von Chlorogensäure hindeuten, soviel wie möglich durch meine Reaktion zu kontrollieren gesucht.

Es soll hier noch darauf hingewiesen werden, daß das präformierte Vorkommen von Chinasäure in der Natur durchaus nicht sicher feststeht. Man hat sich bei den diesbezüglichen Untersuchungen stets einer Isolierungsmethode bedient, wobei die Pflanzenteile mit alkalischen Mitteln behandelt wurden. Jedoch entstehen unter diesen Umständen aus der Chlorogensäure, wie ich es oben des näheren auseinandergesetzt habe, unter Zerlegung Kaffeesäure und Chinasäure. Im Kaffee kommen diese beiden Säuren nur miteinander verbunden als Chlorogensäure vor, und

dasselbe dürfte auch in anderen Fällen zutreffen, wo über das Vorkommen dieser Säuren im Pflanzenreiche berichtet worden ist.

In den Chinablättern habe ich die Chlorogensäure nicht auffinden können und scheint es demnach auch nicht sehr wahrscheinlich, daß diese Säure sich in den Rinden vorfinden wird; doch wäre die Möglichkeit nicht ganz von der Hand zu weisen, daß die Chinasäure bei der Abscheidung aus den Chinarinden erst aus irgend einer anderen Säure durch Alkalispaltung hervorgegangen ist. Die Chlorogensäure ist die erste Säure dieser Art, welche in der Natur beobachtet wurde und möglicherweise werden sich später noch analoge Substanzen im Pflanzenreiche auffinden lassen.

Ueber die Bedeutung der Chlorogensäure läßt sich vorerst nichts aussagen. Ich will nur die Aufmerksamkeit auf eine Beobachtung lenken, welche G r i e b e l zuerst an seiner Kaffeegerbsäure gemacht hat, und die ich mit reiner Chlorogensäure vollauf habe bestätigen können. Es konnte nämlich gezeigt werden, daß diese Säure sich unter dem Einfluß von *Penicillium*- und *Mucor*-Arten unter Abscheidung von Kaffeesäure zersetzt. Dabei drängt sich die Frage auf, ob wir es hier mit einer enzymatischen Hydrolyse zu tun haben, wodurch die Chlorogensäure zunächst in Kaffee- und Chinasäure zerfällt, und bei welcher dann weiter die Chinasäure den Pilzen als Nähr- oder Zersetzungsmaterial zur Verfügung gestellt wurde; ist doch letztere Säure, wie N ä g e l i in seinen Pilzstudien erkannt hat, eine gute Kohlenstoffquelle für diese Organismen.

Weiter ist mir der große Gehalt (etwa 4%) der Kaffeesamen an dieser Säure aufgefallen; ich habe dieselbe auch in den Samen von *Kopsia flavida* Bl., von *Strychnos Nux vomica* L. und von *Helianthus annuus* L. auffinden können, ja es hat den Anschein, als ob die Chlorogensäure sich überaus häufig in den Samen vorfindet.

Käme dieser Säure vielleicht einige Bedeutung als Reservematerial zu und sollte die Pflanze bei der Keimung Enzyme bilden, wodurch sie in den Stand versetzt würde, die bei der Hydrolyse der Chlorogensäure resultierende Chinasäure weiter zu verarbeiten?

Es seien diese Fragen den Pflanzenphysiologen zur Beantwortung überlassen.

Cyatheaceae.
Alsophila glauca Smith .. +

Polypodiaceae.
Aspidium melanocaulon Bl. —
Asplenium nidus L. ..... —

Selaginellaceae.
Selaginella-spec. ..... —

Taxaceae.
Podocarpus macrophylla Don. ..... —

Pinaceae.		**Araceae.**	
Araucaria Cunninghamii Ait.	—	*Philodendron erubescens* C. Koch	—
Pinus longifolia Roxb.[1]	—	*Caladium variegatum* Desf.	—
Cryptomeria japonica Don.	—	**Cannaceae.**	
Gnetaceae.		*Canna indica* L.	+
Gnetum ovalifolium Karst.	+	**Fagaceae.**	
Pandanaceae.		*Quercus sundaica* Bl.[4]	—
Freycinetia strobilacea Bl.	+	**Ulmaceae.**	
Pandanus amaryllidifolius Roxb.	—	*Ulmus Keaki* Sieb.[5]	—
Gramineae.		**Moraceae.**	
Zea Mays L.	—	*Artocarpus incisa* L.	—
Saccharum officinarum L.[2]	+	*Castilloa elastica* Cerv.	—
Paspalum vaginatum Sw.[3]	+	**Urticaceae.**	
Oryza sativa L.	+	*Boehmeria nivea* Gaudich	+
Phragmites-spec. Japan	+	**Proteaceae.**	
Bambusa-spec.	+	*Macadamia ternifolia* F. Muell.	—

[1]) Bamberger und Landsiedl (M. 18, S. 502) konnten aus den Ueberwallungsharzen der Schwarzföhre und der Lärche durch Auskochen mit Wasser bis zu 4% Kaffeesäure gewinnen. Man kann mit B. wohl „sicher annehmen, daß die Kaffeesäure und die Ferulasäure präformierte Bestandteile des Ueberwallungsharzes bilden, da sie nach einem so einfachen Verfahren gewonnen werden konnten".

[2]) Nach Prinsen Geerligs (Handb. ten dienste der suikerrietcultuur en der suikerrietfabrikatie op Java. 3-de deel. p. 44) findet sich im jungen Zuckerrohr und ebenso in den noch grünen Gipfeln des reifen Zuckerrohres in kleiner Menge ein Gerbstoff unbekannter Zusammensetzung vor. Da die Quantität unbedeutend ist, und er sich direkt nach dem Zermahlen mit den Eiweißstoffen verbindet, ist er ohne Einfluß auf die Fabrikation.

[3]) Das von Loew (J. pr. Ch. [2], 19) behauptete Vorkommen von 0,6% Chinasäure im Heu ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Spaltung der darin enthaltenen Chlorogensäure zurückzuführen.

[4]) Stenhouse (H. H. Bd. 2, S. 1399) erhielt bei der Destillation der Blätter von *Quercus Robur* und *Q. Ilex* mit Braunstein und Schwefelsäure Chinon. Es ist dies keineswegs ein Beweis für das Vorkommen von China- oder Chlorogensäure in diesen Blättern. Viel wahrscheinlicher scheint es, daß hierin ebenfalls wie in den Samen Quercit vorkommt, und daß diese Substanz an der Bildung von Chinon Schuld hat.

[5]) Auch durch Destillation der Blätter von Ulmus campestris mit Braunstein und Schwefelsäure wird Chinon gebildet (H. H. loc. cit.). Vielleicht wäre auch dies aus Quercit entstanden, der wahrscheinlich eine größere Verbreitung im Pflanzenreich hat als man bis jetzt weiß.

Olacaceae.
Gonocaryum fuscum Hochr. —
Chenopodiaceae.
Beta vulgaris L.[1]) ..... —
Suaeda dodeneifloia Hort. Bog. ..... +
Amarantaceae.
Celosia cristata L. ..... —
Alternanthera-spec. ..... —
Nyctaginaceae.
Bougainvillea spectabilis Willd. ..... —
Pisonia aculeata L. ..... —
Caryophyllaceae.
Drymaria cordata Willd. . —
Ranunculaceae.
Clematis paniculata Thunb. +
Magnoliaceae.
Michelia fuscata Bl. ..... +
Illicium religiosum Sieb. et Zucc. ..... —
Anonaceae.
Anona montana Macfad. . —
Xylopia malayana Hook. f. et Th. ..... —
Polyalthia littoralis Boerl.. —
Saxifragaceae.
Hydrangea mutabilis Steud.[2]) ..... +
Brexia serrata Prsl. ..... —
Dichroa cyanitis Miq. .... —
Rosaceae.
Crataegus Pyrocantha Medic. —
Pyrus-spec.[3]) ..... —
Leguminosae[4]).
Albizzia lucida Benth. ... —
Acacia-spec. ..... —
Leucaena glauca Benth. .. —
Parkia singularis Miq. ... —
Bauhinia purpurea L. ... —
Cassia calliantha G. F. Mey —
Sophora tomentosa L. .... —

[1]) von Lippmann (Ber. 31, S. 674) beobachtete auf den Kohlefiltern einer Rübenzuckerfabrik die Abscheidung einer weißen schaumigen Masse, welche sich als eine Kalkverbindung herausstellte. Der Kalk wurde mit Schwefelsäure gefällt und das fast farblose Filtrat zum Sirup eingedunstet. Dieser erstarrte nach dem Erkalten zu einem spröden gelblichen Harz, das bei 278° schmolz. Diese Substanz verhält sich nicht wie ein einheitlicher Körper; bei der Oxydation wurde daraus Isophthalsäure und bei der Einwirkung von Kalilauge Kaffeesäure erhalten.

[2]) Tamba (Ber. 19, Ref. 105) isolierte aus den Blättern von *Hydrangea Thunbergii* eine krystallinische Substanz, welche nach seiner Beschreibung keine Aehnlichkeit mit Chlorogensäure aufweist. Doch konnte auch die Bildung von Protokatechusäure in der Kalischmelze beobachtet werden.

[3]) Nach Vincent und Delachanal (Ch. Centr. 1887, S. 633) soll die Sorbitansäure aus *Sorbus aucuparius* dem Kaffeegerbstoff nahestehen.

[4]) Aus den Blättern von *Cyclopia latifolia* hat Stenhouse (loc. cit.) bei der Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure gleichfalls Chinon erhalten. Da ich in den von mir untersuchten Leguminosen keine Chlorogensäure habe auffinden können, ist das Chinon in diesem Falle auch aus einem anderen Mutterstoff entstanden.

Brownia coccinea L. ..... —
Ormosia dasycarpa Jacks.. —
Tamarindus indica L. ... —

Erythroxylaceae.

Erythroxylum Coca Lam.[1]) +
Erythroxylum novogranatense Hiern. ..... +

Rutaceae.

Aegle Marmelos Correa .. —
Citrus decumana Murr. ... —

Meliaceae.

Cedrela serrata Royle .... —
Swietenia macrophylla King —
Melia Azedarach L. ..... —

Polygalaceae.

Xanthophyllum excelsum Bl. —

Anacardiaceae.

Mangifera alurina Bl. ... —
Rhus-spec. Timor. ..... —

Aquifoliaceae.

Ilex salicifolia Jacq.[2]) ... +

Aceraceae.

Acer oblongum Wall. ..... —

Sapindaceae.

Paullinia caracasana Jacq. —
Sapindus-spec. Bangka ... —
Nephelium mutabile L. ... —

Balsaminaceae.

Impatiens Balsamina L. . —

Rhamnaceae.

Zizyphus-spec. ..... —
Gouania microcarpa DC. . —

Vitaceae.

Leea aculeata Bl. ..... —

Tiliaceae.

Corchorus olitorius L.[3]) ... +
Grewia orientalis L. ..... —

Sterculiaceae.

Cola Ballayi K. Sch. .... —
Theobroma Cacao L. ..... —

---

[1]) Czapek (Bd. 2, S. 575) gibt für die Zusammensetzung der Cocagerbsäure die Formel $C_{17}H_{22}O_{10}$ an, in welcher der prozentische Gehalt an den verschiedenen Elementen nahezu derselbe ist wie in meiner Chlorogensäure. Angesichts des positiven Ausfalls meiner Reaktion mit den Cocablättern ist es nicht zweifelhaft, daß es sich hier um unreine Chlorogensäure gehandelt hat.

[2]) In der Literatur herrscht keine Uebereinstimmung in betreff des Mategerbstoffs aus *Ilex paraguayensis*. Einige Autoren betrachten ihn als identisch mit der Kaffeegerbsäure, andere dagegen behaupten, daß er davon verschieden sei. In der letzten darüber erschienenen Arbeit von Reuchlin (Ueber Mategerbstoff. Diss. München) heißt es:

„Der Mategerbstoff ist ein dem Kaffeegerbstoff außerordentlich nahestehender, jedoch nicht mit demselben, wie bisher angenommen, identischer Körper".

„Trotzdem die Spaltungsversuche mit größeren Mengen Gerbstoff speziell zum Zweck der Untersuchung auf Baldriansäure wiederholt aufs genaueste durchgeführt wurden, konnte dieselbe niemals nachgewiesen werden".

Daraus geht somit hervor, daß im Gegensatz zum Kaffee Coffalsäure sich im Mate nicht vorfindet. Der positive Ausfall meiner Reaktion mit obiger Ilex-spec. läßt erwarten, daß der Mategerbstoff als ein Gemenge von Chlorogensäure mit anderen noch nicht identifizierten Produkten zu betrachten ist.

[3]) Nach Bevan und Cross (Chem. News 44, S. 64) steht der aromatische Bestandteil der Jutefaser den Gerbstoffen nahe. In der Kalischmelze entsteht daraus Protokatechusäure und Phloroglucin; letzteres in kleiner Menge. Es ist wahrscheinlich, daß B. und C. unreine Chlorogensäure unter den Händen gehabt haben.

Theaceae.
Camellia Thea Link
var. assamica ..... —
Camellia Thea Link ..... —
Guttiferae.
Hypericum coriaceum Bl. . —
Dipterocarpaceae.
Vatica Zollingeriana DC. . —
Bixaceae.
Hydnocarpus alpina Wight —
Lythraceae.
Lawsonia alba Lam. ..... —
Lagerstroemia indica L. .. —
Combretaceae.
Terminalia chebula Retz. .. —
Myrtaceae.
Chydenanthus excelsus Miers —
Eucalyptus robusta Smith. —
Araliaceae[1]).
Aralia maculata Hort. Bull. +
Trevesia sundaica Miq. .. +
Paratropia-spec. ..... +
Heptapleurum-spec. ..... +
Panax ornatum Hort. Bull. —
Umbelliferae[2]).
Hydrocotyle-spec. ..... +
Eryngium pandanifolium Cham. et Schl. ..... +
Daucus carota L. ..... —
Cornaceae.
Cornus capitata Wall. .... —
Mastixia cuspidata Bl. ... +
Alangium sundanum Miq. —
Marlea costata Boerl. .... —
Ericaceae[3]).
Azalea indica L. ..... —
Rhododendron ledifolium G. Don. ..... —
Rhododendron javanicum Bl. —
Vaccinium lucidum Miq... +
Vaccinium Teysmannii Miq. —
Gaultheria punctata Bl. ... —
Gaultheria leucocarpa Bl. . —
Pernettya repens Zoll. .... —
Oleaceae.
Ligustrum chinense Carr. . —
Ligustrum Ibota Sieb. .... —

---

[1]) Das Vorkommen von Chlorogensäure in der Familie der Araliaceae befremdet nicht, da schon S t e n h o u s e (l. c.) die Bildung von Chinon bei der Destillation der Blätter von *Hedera Helix* mit Braunstein und Schwefelsäure dargetan hat und die in der Literatur beschriebene Hederagerbsäure den Verdacht erweckt, daß es sich auch hierbei um unreine Chlorogensäure gehandelt habe.

[2]) H o f m a n n (Ber. 17, S. 1922) erhielt aus den alkalischen Laugen von *Conium*, nachdem die Alkaloide Coniin und Conydrin daraus durch Destillation gewonnen waren, Kaffeesäure, welche nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit Aether isoliert werden konnte. Ich kann nicht umhin zu behaupten, daß auch in diesem Falle die Kaffeesäure aus Chlorogensäure hervorgegangen ist.

[3]) Aus der Literatur läßt sich vermuten, daß die Chlorogensäure auch in der Familie der *Ericaceae* vorkommt. So konnte Z w e n g e r (Ann. 115, S. 108) aus *Vaccinium Myrtillus* Chinasäure isolieren, auch konnte U l o t h (H. H. Bd. 2, S. 1399) bei der trockenen Destillation der Blätter von verschiedenen Spezies die Bildung von Hydrochinon konstatieren.

Fraxinus Eedeni Boerl. et K.[1]) ..... —
Chionanthus ramiflora Roxb. ..... —

Loganiaceae.

Strychnos Nux vomica L.[2]) +
Crateriphytum moluccanum Sch. ..... +

Apocyneae.

Allamanda Hendersonii Bull. +
Alstonia scholaris R. Br. . +
Cerbera-spec. Groot Kei .. —
Kopsia flavida Bl. ..... +

Asclepiadaceae.

Calotropis gigantea Dryand. —
Marsdenia-spec. ..... —
Hoya bandanensis Schl. .. +
Dischidia Rafflesiana Wall. —

Convolvulaceae.

Ipomoea Batatas Poir .... +
Merremia dissecta Hall.... +
Porana paniculata Roxb. . +
Argyreia Kurzei Boerl. .. +
Lepistemon flavescens Bl. . +
Erycibe tomentosa Bl. .... +

Borraginaceae.

Ehretia buxifolia Roxb. .. +
Cordia suaveolens Bl. .... +

Verbenaceae.

Clerodendron speciosissimum Paxt ..... —

Labiatae[3]).

Mentha javanica Bl. ..... +
Coleus-hybrida ..... —
Salvia coccinea L. ..... +

Solanaceae.

Capsicum annuum L. .... —
Solanum cuneifolium Dun. +
Datura alba Nees ..... —
Cestrum Parqui L'Her. .. +
Petunia-hybrida ..... +
Nicotiana Tabacum L.[4]) .. +

Scrophulariaceae[5]).

Torenia-spec. Borneo .... +
Capraria biflora L. ..... +

Bignoniaceae.

Calosanthes indica Bl. ... —
Tecoma stans Juss. ..... —
Jacaranda mimosaefolia Don. ..... —

---

[1]) Die Blätter von *Ligustrum vulgare* L. und von *Fraxinus excelsior* L. geben bei der Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure Chinon (H. H. l. c.).

[2]) Die von Pelletier und Caventou isolierte Igasursäure wurde von Sander (Arch. d. Ph. 1897, S. 133) mit der Kaffeegerbsäure verglichen. Die gewonnene Säure stellt eine amorphe, bräunlich gelbe Substanz dar, die bei der Alkalispaltung Kaffeesäure gibt. Sander zieht daraus den Schluß, „daß es heute somit als festgestellt gelten darf, daß die in der Literatur viel genannte Igasursäure als Kaffeegerbsäure zu betrachten ist".

[3]) Die Gerbsäure von *Pycnanthemum linifolium* ist nach Ch. Mohr (Just. bot. J. 1876, Bd. 2, S. 778) vielleicht Kaffeegerbsäure.

[4]) Nach Savery (J. ch. Soc. 1884, Bd. 1) sollte Tabakgerbsäure mit Kaffeesäure verwandt sein; auch hat man aus Tabakblättern Chinasäure isolieren können (H. H. Bd. 2, S. 1161).

[5]) Nach Koch (Arch. d. Ph. 1895, S. 48) wäre die Säure aus den Blättern von *Scrophularia nodosa* Kaffeegerbsäure. Auch die Euphrastannsäure (H. H. Bd. 2, S. 1228) läßt an Chlorogensäure denken.

Crescentia cuneifloia Gardn. ..... +
Kigelia pinnata DC. ..... +
Spathodea campanulata Beauv. ..... +

Pedaliaceae.

Sesamum orientale L. .... +

Martyneaceae.

Martynia diandra Glox. . +

Gesneraceae.

Aeschynanthus longiflora Bl. +
Cyrtandra bicolor Jack. .. +
Gloxinia caulescens Lindl. . +
Sinningia-spec. ..... +
Agalmyla staminea Bl. ... +
Episcia pulchella Mart. .. +

Acaeanthaceae.

Thunbergia laurifolia Lindl. +
Graptophyllum hortense Nees +
Strobilanthes lupinus Nees. +
Barleria cristata Hassk. .. +
Eranthemum macrophyllum Nees ..... +
Andrographis paniculata Nees ..... —

Rubiaceae.[1])

Eriostoma albicaulis Boiv.. +
Greenia latifolia T. et B. . —
Wendlandia-spec. ..... —
Cinchona succirubra Pav. . —
Hymenodyction-spec. Menado .....
Exostemma longiflorum R. et S. ..... +
Coutarea pubescens Pohl . —
Adina cordifolia B. et H. . +
Nauclea fagifolia T. et B. +
Sarcocephalus undulatus Miq. ..... —
Antocephalus indicus Rich. —
Uncaria ovalifolia Roxb. . —
Mussaenda officinalis Miq. —
Gardenia odoratissima T. et B. ..... —
Tarenna zeylanica Gaertn. —
Randia dumetorum Lam. . —
Cynopachys axilliflora Miq. —
Gardenia resinifera Korth. —
Posoqueria multiflora Lem. —
Oxyanthus hirsutus DC. .. +
Fernelia obovata Lam. ... —
Petunga-spec. ..... —
Diplospora singularis Korth —
Vangueria palembanica Miq. —
Electronia dicocca Burck. . +
Bobea-spec. ..... —
Timonius compressicaule Boerl. ..... +
Coffea arabica L. ..... +
Coffea liberica Hiern. .... +

[1]) In der Literatur finden sich verschiedene Andeutungen über das Vorkommen der Chlorogensäure außerhalb des Geschlechtes *Coffea* vor.

So kommt nach Naudin (Czapek Bd. 2, S. 613) in der Rinde von *Pinckneya pubens* Mchx. ein krystallisierbares, der Kaffeegerbsäure ähnliches Glykosid (?) vor.

Rochleder und Hlasiwetz (J. 1850, S. 387) behaupten das Vorkommen der Kaffeegerbsäure in der Caincawurzel von *Chiococca racemosa*, und Peckolt (Arch. d. Ph. 127, S. 93) gibt an, daß die Palicoureagerbsäure aus *Palicourea* Markgrafii St. H. mit der Kaffeegerbsäure verwandt sei.

Auch Aspertannsäure und Gallitannsäure aus *Galium Mollugo* (H. H. Bd. 2, S. 1356) erwecken den Verdacht, daß es sich dabei um unreine Chlorogensäure gehandelt hat. Im Einklang damit steht, daß

Coffea bengalensis Roxb... +
Coffea mauritiana Lam. .. —
Coffea densiflora Bl. ..... —
Pavetta-spec. Ambon. .... —
Ixora grandiflora Z. et H. —
Stylocoryne lucida Miq. .. —
Psychotria angulata Korth —
Palicourea gardenioides B. et H. ..... +
Chasalia curviflora Miq. .. —
Saprosma-spec. ..... —
Paederia foetida L. ..... —
Coelospermum corymbosum Bl. ..... +
Morinda Royoe H. et S. . —

Caprifoliaceae.

Viburnum sundaicum Miq. —
Lonicera-spec. ..... +
Sambucus javanica Reinw.[1]) +

Cucurbitaceae[2]).

Alsomitra sarcophylla M. Roem. ..... —
Momordica Charantia L... —
Trichosanthes-spec. ..... +
Abobra sinuosa Bull. .... —
Coccinia cordifolia L. .... +

Campanulaceae.

Pratia montana Hassk. .. —
Platycodon grandiflorum DC. —
Lobelia caespitosa Bl. .... —

Goodeniaceae.

Scaevola sericea Forst. ... +

Compositae.

Vernonia-spec. ..... +
Eupatorium pallescens DC. +
Eupatorium javanicum Boerl. ..... +
Pluchea indica Less. ..... +
Pluchea odorata Cass. .... +
Helianthus annuus L.[3]) .. +
Tithonia diversifolia Gray. +
Tagetes erecta L. ..... +
Stifftia chrysantha Mikan. +
Clibadium surinamense L. +
Clibadium asperum DC. .. +
Gymnanthemum grande Sch. +
Cosmidium Burridgeanum Hort. ..... —

Buitenzorg (Java), den 3. März 1909.

Oehren (Ztschr. Ch. 1867, S. 28) aus *Galium Mollugo* Chinasäure hat isolieren können.

Weiter sei noch hingewiesen auf eine Mitteilung Körner's (Ber. 15, Ref. 2624), der „aus dem alkoholischen Extrakt der mit Aether erschöpften Rinde von *Cinchona cuprea* durch Natronlauge Kaffeesäure in Lösung brachte, aus welcher sie nach dem Ansäuern mittels Aether ausgeschüttelt werden konnte".

[1]) Enz (Vierteljahrschr. pr. Ph. 8, S. 509, J. Ch. 1859, S. 588) fand in den Beeren von *Sambucus ebulus* L. eine Eisenchlorid grün färbende Substanz (Chlorogensäure ?).

[2]) Die gleiche Beobachtung wurde von Peckolt (Arch. d. Ph. [2], 109, S. 219) mit den Samen von *Fevillea trilobata* L. (*F. cordifolia* Vell.) gemacht.

[3]) Die Helianthgerbsäure von Ludwig und Kromeyer (Arch. d. Ph. Bd. 99, S. 1, 285) ist ohne Zweifel unreine Chlorogensäure gewesen. Dasselbe gilt für die „Grünsäure" von Runge (Arch. d. Ph. 27, S. 312), welche sich nach diesem Autor in den Wurzeln verschiedener Synantheren und Umbelliferen vorfindet.

Ueber die Igasursäure.

Von Dr. K. Gorter.

(Eingegangen den 19. IV. 1909.)

In der vorstehenden Abhandlung „Ueber die Verbreitung der Chlorogensäure in der Natur" habe ich bereits darauf hingewiesen, daß die Strychnosblätter die dort beschriebene charakteristische Chlorogensäurereaktion zeigten. Auch mit den Samen wurde dieselbe beobachtet[1]), und ist demnach ohne Zweifel die sogenannte Igasursäure dieser Samen mit meiner Chlorogensäure identisch. Für diese Ansicht sprach auch schon die von Sander[2]) festgestellte Tatsache, daß die Igasursäure mit Kalilauge Kaffeesäure abspaltet und überdies die merkwürdige Uebereinstimmung in ihrem Verhalten gegen Reagentien mit der in der Literatur beschriebenen Kaffeegerbsäure. Sander zog aus diesen Beobachtungen den Schluß, „daß es heute als festgestellt gelten darf, daß die in der Literatur vielgenannte Igasursäure als Kaffeegerbsäure zu betrachten ist".

Jedoch habe ich später durch meine Untersuchungen[3]) erweisen können, daß die Kaffeegerbsäure der bisherigen Autoren keine chemisch einheitliche Substanz ist, vielmehr ein Gemenge verschiedener Körper, von denen ich die Chlorogensäure und die Coffalsäure im krystallisierten Zustande abscheiden konnte. Außerdem stellte sich heraus, daß die für die Kaffeegerbsäure beschriebenen Reaktionen größtenteils auf Rechnung der Chlorogensäure zu setzen sind. Bei dieser Sachlage war es von Interesse, die Säure aus den Strychnossamen nochmals möglichst rein zu isolieren, um ihre Identität mit meiner Chlorogensäure weiter darzutun.

---

[1]) Es soll hier nicht verschwiegen werden, daß sich im Handel gepulverte Strychnossamen vorfinden, welche diese Reaktion nicht zeigen und somit keine Chlorogensäure mehr enthalten. Dies war der Fall mit einem Strychnospulver, das von mir aus einer Apotheke bezogen war, und das allem Anschein nach schon alt war.

Angesichts der in meiner vorigen Abhandlung erwähnten Tatsache, daß die Chlorogensäure durch Penicillium- und Mucorarten unter Abscheidung von Kaffeesäure zerlegt wird, darf diese Beobachtung nicht wundernehmen und dürfte daher wohl dahin zu deuten sein, daß die Chlorogensäure sich unter dem Einfluß von Schimmelpilzen zersetzt hat.

[2]) Sander, Arch. d. Pharm. Bd. 235, S. 133.

[3]) Gorter, Bulletin du Dép. de l'agriculture aux Indes néerlandaises, No. XIV, und Ann. d. Chem. Bd. 358, S. 327; Bd. 359, S. 217.

Der Namen Igasursäure ist zuerst von Pelletier und Caventou[1]) zur Bezeichnung einer aus den Strychnossamen isolierten Säure gebraucht worden. Die ursprüngliche Arbeit steht mir hier nicht zur Verfügung. Soviel geht jedoch aus der Beschreibung in „Wurtz, Dictionnaire de Chimie" hervor, daß diese Autoren diese Säure nur mit dem größten Vorbehalt als eine den Strychnossamen eigentümliche Säure hingestellt haben, und daß die Darstellungsweise nur sehr winzige Ausbeuten ergab, sodaß eine vollständige Untersuchung nicht möglich war und selbst Pelletier und Caventou sie für verwandt mit der Aepfelsäure erklärten.

Die Säure bildete harte, körnige Krystalle, die in Wasser sehr leicht löslich waren. Mit Basen wurden in Wasser und Alkohol lösliche Salze erhalten, wovon das Barytsalz in Wasser sehr leicht löslich war; trotzdem konnte dasselbe, wenn auch schwierig, krystallisiert erhalten werden. Die Kalk- und Zinksalze hingegen krystallisierten nicht. In der vollständig mit Ammoniak neutralisierten Lösung wurde durch Silber- und Eisensalze kein Niederschlag hervorgerufen; mit Kupfersalzen färbte sich die Lösung grün und setzte nach einiger Zeit ein grünweißes Präzipitat ab.

Es scheint, daß Corriol[2]) und Berzelius[3]) die Igasursäure als Milchsäure angesehen haben, was jedoch von Marsson[4]) und von Ludwig[5]) in Abrede gestellt wurde. Marsson machte darauf aufmerksam, daß die Igasursäure durch Bleiacetat aus ihrer Lösung gefällt wird, während dies bei der Milchsäure nicht der Fall ist. Winckler[6]) meinte sodann, daß in der Igasursäure unreine Gallussäure vorliegt, während Höhn[7]) durch seine Arbeiten mit ziemlicher Sicherheit bewiesen zu haben glaubte, daß die Igasursäure eine eisengrünende Gerbsäure sei.

Später ist, wie ich oben bereits erörterte, die Untersuchung der Igasursäure von Sander wieder aufgenommen worden, welcher zur Darstellung dieser Säure einen kalt bereiteten alkoholischen Auszug der Strychnossamen fraktioniert mit Bleiacetat fällte und den Niederschlag dann sorgfältig mit Schwefelwasserstoff zerlegte. Die auf diese Weise gewonnene Säure stellte eine amorphe,

---

[1]) Pelletier und Caventou, Ann. chim. et phys. Bd. X (Jahrg. 1819).
[2]) Wurtz, Dict. de chim.
[3]) Husemann-Hilger, Bd. 2, S. 1281.
[4]) Marsson, Journ. Pharm. 1848, Ann. d. Chem. Bd. 72, S. 296.
[5]) Ludwig, Journ. Pharm. 1857, S. 39.
[6]) Winckler, Arch. d. Pharm. Bd. 37, S. 69.
[7]) Höhn, Arch. d. Pharm. Bd. 202, S. 137.

bräunlichgelbe Substanz dar, welche sich wegen ihrer aloeartigen, spröden Konsistenz leicht zerreiben und pulverisieren ließ. Eine Reihe von Reaktionen mit Ferrisalzen, Bleiacetat, Silbernitrat, Bromlösung etc. deuteten auf eine merkwürdige Uebereinstimmung mit der Kaffeegerbsäure hin. Bei Behandlung mit Kalihydrat konnte als Spaltungsprodukt Zucker nachgewiesen werden und zugleich entstand als zweites Produkt eine andere Säure, welche in ihren verschiedenen Reaktionen mit Eisen-, Blei- und Silbersalzen große Aehnlichkeit mit der Kaffeesäure zeigte und durch ihr weiteres chemisches Verhalten, sowie auch durch die Elementaranalyse, als mit der Kaffeesäure identisch erkannt wurde.

Aus obigem ist ersichtlich, daß nur Pelletier und Caventou von einer krystallisierten Säure reden, und daß die späteren Forscher es anscheinend stets nur mit einer amorphen Substanz zu tun hatten.

Für die Darstellung der Igasursäure ging ich von 1 kg Samen von *Strychnos Nux vomica* L. aus, die zerschnitten und mit heißem 70%igem Alkohol zweimal ausgezogen wurden. Die vereinigten Auszüge wurden auf dem Wasserbade etwas eingeengt und dann mit Bleiacetatlösung fraktioniert gefällt. Der zweite schön gelb gefärbte Niederschlag wurde hierauf mit verdünntem heißem Alkohol angerührt, von neuem an der Pumpe abgesogen und dann, in Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die wässerige Lösung der Säure wurde schließlich zum dünnen Sirup eingedampft; letzterer erstarrte nach dem Impfen mit einer Spur Chlorogensäure zu einem Krystallbrei, welcher auf einer porösen Tonplatte abgesaugt wurde. Die Krystalle blieben dabei vollständig farblos zurück und sahen ganz wie die Chlorogensäure aus. Die Ausbeute betrug 0,5 g.

Die Extraktion ist sicher nicht quantitativ geschehen und hat auch die fraktionierte Fällung Verluste verursacht, sodaß der tatsächliche Gehalt der Samen an dieser Säure jedenfalls größer ist. Immerhin ist hiernach nicht anzunehmen, daß die Strychnosalkaloide sich nur an diese Säure gebunden in den Strychnossamen vorfinden.

Die auf obige Weise erhaltene Säure wurde nochmals aus heißem Wasser umkrystallisiert; sie schmolz alsdann bei 207°, während ganz reine Chlorogensäure den Schmp. 208° aufweist. In einer Mischprobe konnte keine Schmelzpunkterniedrigung beobachtet werden.

War hierdurch schon die Identität beider Säuren festgestellt, so wurde dies noch weiter durch die Bestimmung der spezifischen Drehung bestätigt. Hierbei wurde für eine 1,28 %ige wässerige

Lösung $[\alpha]_D^{26} = -34{,}4^0$ ($l = 2$ dm) gefunden, während ich dieselbe Größe früher für die Chlorogensäure zu $-33{,}1^0$ ermittelte.

Schließlich wurde die Säure noch mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure in das Acetylderivat übergeführt, wie es früher von mir angegeben ist[1]). Das hierbei erhaltene Derivat krystallisierte in langen weißen Nadeln, welche denen der Pentacetylhemichlorogensäure vollkommen glichen und ebenso wie diese bei 181° schmolzen; in einer Mischprobe gab sich keine Erniedrigung des Schmelzpunktes zu erkennen.

153 mg dieser Substanz wurden in alkoholischer Lösung mit $^n/_{20}$ Kalilauge bis zur Gelbfärbung titriert.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{13}O_9(C_2H_3O)_5$:
5,35	5,50 ccm.

Aus obigem geht somit zur Genüge hervor, daß die von den bisherigen Autoren als Igasursäure beschriebene Säure nur unreine Chlorogensäure gewesen ist. Ob jedoch die unter diesem Namen von Pelletier und Caventou erwähnte Säure gleichfalls Chlorogensäure war, muß auf Grund der Darstellungsweise und der oben erörterten Eigenschaften zweifelhaft erscheinen. Diese Forscher kochten nämlich bei der Darstellung die Säure mit Magnesiumhydroxyd, wodurch, wie ich früher dargetan habe, die Chlorogensäure in Kaffee- und Chinasäure zerlegt wird. Auch ist es auffällig, daß diese Forscher von einer in harten körnigen Krystallen krystallisierende Säure reden, während doch die Chlorogensäure asbestartiges Aussehen hat. Auch stimmt damit nicht die Angabe über die Krystallisierbarkeit des Barytsalzes überein; es ist mir bisher niemals gelungen dieses Salz krystallisiert zu erhalten. Im Gegenteil konnten die Kalk- und Zinksalze beide krystallisiert werden; vor allem krystallisiert das erstere aus einigermaßen reinen Lösungen ganz gut, wenn man nur Sorge trägt, daß die Lösung schwach essigsauer ist, sonst tritt beim Eindampfen Zersetzung ein unter Abscheidung brauner, schmieriger Massen. Sehr auffällig ist es zuletzt, daß die Grünfärbung durch Eisenoxydsalze gar nicht erwähnt wird[2]); es drängt sich hierdurch der Gedanke auf, daß es sich bei jener Säure vielleicht nur um unreine Chinasäure gehandelt habe.

Jedenfalls kann als festgestellt betrachtet werden, daß die von späteren Forschern unter dem Namen „Igasursäure" aus den Strychnossamen isolierte Säure mit der Chlorogensäure durchaus identisch ist.

Buitenzorg (Java), 20. März 1909.

[1]) Ann. d. Chem. (l. c.)
[2]) Wurtz, Dict. de chim.

Ueber die Alkaloide von Dicentra pusilla Sieb. et Zucc.

Von Y. Asahina,

Assistent am Pharmazeutischen Institut der Kaiserl. Universität Tokyo (Japan).

(Eingegangen den 24. IV. 1909.)

Dicentra pusilla Sieb. et Zucc.[1]), ein zu den Fumariaceen gehörendes zierliches Kraut, wächst auf hohen Bergen Mittel- und Nordjapans. Wegen der Seltenheit und der lieblichen Gestalt dieser Pflanze, wird sie von den Pflanzensammlern begierig gesucht. Besonders wird sie von den Pilgern zu dem heiligen Berge „On-také" in der Provinz Shinano als Universalmittel hoch geschätzt. Dort wird das getrocknete Kraut sehr teuer verkauft und kosten 30 mommé (= 112,5 g) lufttrockenes Kraut ca. 1 Yen (= ungefähr 2 M).

---

[1]) Diese Pflanze wurde neuerdings von Herrn T. Makino folgendermaßen identifiziert:

Dicentra peregrina (Rudolph).
Fumaria peregrina Rudolph. in Mém. Acad. Sc. Pétersb. I. (1803/6) p. 379, tab. 19.
Capnorchis peregrina Kunze, Rev. Gen. Pl. I., p. 15.
Fumaria tenuifolia Ledeb. in Mém. Acad. Sc. Pétersb. V. (1815), p. 550, n. 37.
Corydalis tenuifolia Pursh, Fl. Bor. Am. II. (1814), p. 462; Poir. Suppl. V., p. 684.
Diclytra tenuifolia DC. Syst. II., p. 110, et Prodr. I., p. 126.
Diclytra lachenaliaeflora DC. Syst. II. (1821), p. 111, et Prodr. I., p. 126; Hook. Fl. Bor. Am. I., p. 36; Torr. et Gray, Fl. N. Am. I., p. 68; Cham. et Schlecht. in Linnaea, I., p. 556.
Corydalis lachenaliaeflora Fisch. ex DC. Syst. II., p. 111.
Dicentra lachenaliaeflora Ledeb. Fl. Ross. I. (1842), p. 97.

Var. pusilla (Sieb. et Zucc.) Makino.
Dicentra pusilla Sieb. et Zucc. in Abhandl. Akad. Wiss. Münch. IV., 2., p. 172, n. 280; Miq. Prol. Fl. Jap. p. 200; Franch. et Sav. Enum. Pl. Jap. I., p. 28.
Nom. Jap. Koma-Kusa.
Hab. Japan, alpine region.
(The Tokyo Botanical Magazine Bd. 22, S. 162, No. 262, 1908.)

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Shimoyama, unternahm ich die Untersuchung, um zu prüfen, ob in dieser Pflanze irgend ein wirksamer Bestandteil enthalten ist, oder nicht.

Die Bestandteile der Dicentraarten sind bisher nur wenig untersucht worden.

Battandier[1]) nahm an, daß er in *Dicentra formosa* durch Farbenreaktion das Protopin nachgewiesen habe. Gadamer[2]) hatte in der Wurzel von *Dicentra spectabilis* etwa 1% Protopin aufgefunden. G. Heyl[3]) hatte endlich *Dicentra formosa* näher studiert, und darin außer Protopin (Hauptalkaloid), noch drei wenig charakterisierte Alkaloide isoliert. Das erste dieser drei Alkaloide bildete grünlich gelbe Nädelchen, die, im Röhrchen erhitzt, von 186° ab erweichen und sich dann unter Schwärzung zersetzen. Das zweite dieser Alkaloide stellte glänzende, schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 168,5—169° dar. Die Elementaranalysen dieser Base ergaben: C = 71,14, H = 6,42, N = 5,21%. Beide Basen gaben in Alkohol schwerlösliche Hydrobromide. Das dritte dieser Alkaloide stellte schöne, weiße Nadeln vom Schmp. 142—142,5° dar, welche ein in Alkohol etwas leichter lösliches Hydrobromid gaben. Beim Reiben im dunklen Raum sollen sie mit prachtvollem, bläulichem Lichte phosphoreszieren.

Ich habe aus *Dicentra pusilla* eine neue Base, neben kleinen Mengen von Protopin, sowie einen, dem Quercetin nahe verwandten gelben Farbstoff isoliert. Der Schmelzpunkt und die Farbenreaktionen meiner Base stimmen in allen Einzelheiten mit dem von Heyl in *Dicentra formosa* aufgefundenen, bei 168° schmelzenden Alkaloide überein. Vier sorgfältig ausgeführte Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen und zwei Stickstoffbestimmungen nach Dumas ergaben im Mittel: C = 70,66%, H = 6,33%, N = 4,0%, woraus sich die Formel $C_{20}H_{21}NO_4$ berechnen läßt. Diese Formel wurde durch die Analysen der Salze weiter bestätigt. Also ist die Base mit Papaverin, Hydroberberin und Canadin isomer. Ich habe sie Dicentrin benannt.

Vorprüfung.

Im Februar 1908 wurde mir eine kleine Menge getrocknetes Kraut von *Dicentra pusilla* zur Verfügung gestellt. Zunächst habe ich damit eine Vorprüfung ausgeführt.

---

[1]) Compt. rend. 1892, S. 1122.
[2]) Apotheker-Zeitung 1901, S. 621.
[3]) Arch. d. Pharm. Bd. 241, S. 313, 1903.

100 g zerschnittenes lufttrockenes Kraut nebst Blüten und Haarwurzeln wurden zu diesem Zwecke mit je 700 ccm Alkohol (95%) zweimal ausgekocht. Die vereinigten Auszüge wurden durch Destillation vom Alkohol befreit und der Rückstand wurde zur Sirupkonsistenz eingedampft. Das Extrakt betrug ca. 18 g. Zur weiteren Verarbeitung wurde dasselbe alsdann mit essigsäurehaltigem Wasser angerührt und der hierbei abgeschiedene harzartige Niederschlag durch Filtration beseitigt. Hierauf wurde das bräunlich gefärbte, klare Filtrat mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterließ beim völligen Verdunsten einen ca. 0,3 g betragenden, sirupartigen Rückstand, der sich beim Stehen mit sternförmig gruppierten feinen Nadeln durchsetzte.

Die Essigsäurelösung desselben gab mit mehreren Alkaloidreagentien Niederschläge und wirkte auf kleine Tiere giftig.

Die von Basen befreite wässerige Lösung wurde dann mit Salzsäure angesäuert und wiederum mit Aether behandelt. Die hierdurch erzielte ätherische Lösung hinterließ beim Verdunsten eine Spur eines gelben, krystallinischen Rückstandes, welcher sich in Alkalilauge mit intensiv gelber Farbe löste.

Darstellung der Alkaloide.

Das zerschnittene getrocknete Kraut von *Dicentra pusilla* wurde mit essigsäurehaltigem 95%igem Alkohol zweimal ausgekocht. Der Auszug wurde alsdann durch Destillation vom Alkohol befreit und der Rückstand auf dem Wasserbade zur Sirupkonsistenz eingedampft. Das Extrakt wurde hierauf mit kaltem essigsäurehaltigem Wasser angerührt, wodurch ein reichlicher, harzartiger Niederschlag entstand. Derselbe wurde durch Filtration entfernt und das dunkelbraune saure Filtrat alsdann zweimal mit dem gleichen Volumen Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterließ beim Verdampfen eine nicht unbedeutende Menge Essigsäure, sowie eine kleine Menge gelber, nadelförmiger Krystalle, welche besonders verarbeitet wurden.

Die wässerige Lösung wurde nunmehr durch Erwärmen von aufgelöstem Aether befreit und mit überschüssigem Ammoniak versetzt. Die hierbei ausgeschiedene flockige Substanz ging nach einiger Zeit in ein schmutzig grünlich-gelbes, pulveriges Sediment über. Dasselbe wurde, nach dem Absaugen und Nachwaschen mit Wasser, in verdünnter Essigsäure gelöst und die Lösung mit Ammoniak wieder ausgefällt. Das Lösen in Essigsäure und Aus-

fällen mit Ammoniak wurde dreimal wiederholt und die schließlich abgeschiedene Base dann durch sofortiges Ausschütteln mit Aether gelöst. Aus der ätherischen Lösung schieden sich nach 24 stündigem Stehen weiße Krystallkrusten aus, welche aus winzigen, warzenförmigen Drusen bestanden. Dieselben erwiesen sich — besonders verarbeitet — als Protopin, wie dies schon aus der äußeren Beschaffenheit ersichtlich war.

Beim freiwilligen Verdunsten der vom Protopin abgetrennten ätherischen Lösung, die hauptsächlich Dicentrin enthielt, schieden sich an der Gefäßwandung gelblich-braun gefärbte, meist sternförmig gruppierte Prismen ab, welche durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heißem absolutem Alkohol gereinigt wurden. Aus der dunkel gefärbten, bläulich fluoreszierenden, ätherischen Mutterlauge schied sich schließlich eine dunkelbraune, schmierige Masse aus, die reichlich mit prismatischen Prismen und Warzen durchsetzt war.

Zur weiteren Reinigung und Trennung wurde das Alkaloidgemisch in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit starker Bromwasserstoffsäure schwach angesäuert, wobei sich die schwerer löslichen Bromhydrate krystallinisch ausschieden. Nach dem Absaugen wurden sie zunächst aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und hierauf die so gereinigten, schwach rötlich gefärbten, glänzenden Krystalle in Wasser suspendiert, mit Ammoniak zerlegt und die auf diese Weise in Freiheit gesetzte Base schließlich mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung hinterließ beim Abdunsten ziemlich reines Dicentrin in Form von viereckigen Säulen. Die alkoholische dunkelbraune Mutterlauge der Bromhydrate war noch alkaloidhaltig, jedoch reichte die Menge zur weiteren Untersuchung nicht aus.

21 kg lufttrockenes Kraut lieferten ca. 30 g krystallisiertes, ziemlich reines Dicentrin, ca. 5 g Protopin und etwa 7 g gelbe Krystalle.

Protopin.

Das Rohalkaloid, welches sich aus Aether warzenförmig ausschied, schmolz bereits bei 199°. Zur Reinigung wurde es in wenig Alkohol gelöst, die Lösung mit Salzsäure neutralisiert und das auskrystallisierte Chlorhydrat alsdann aus heißem Wasser umkrystallisiert. Hierauf wurde das Salz durch Ammoniak zerlegt und das freie Alkaloid abfiltriert. Die getrocknete Base wurde endlich aus einem Chloroform-Aethergemisch umkrystallisiert. Das Protopin schied sich hieraus in farblosen, glänzenden, derben,

körnigen Prismen ab. Der Schmelzpunkt der Krystalle lag bei 207°, übereinstimmend mit den Angaben von E. Schmidt und seinen Schülern.

Gadamer fand den Schmelzpunkt des aus *Dicentra spectabilis* isolierten Protopins bei 201—202°, ebenso konnte Heyl den Schmelzpunkt des von ihm aus *Dicentra formosa* erhaltenen Protopins, selbst durch vierfaches Umkrystallisieren, nicht erhöhen.

Farbenreaktionen:

Konzentrierte Schwefelsäure: farblos, gelb, violett, blau.

Erdmann's Reagens: farblos, gelb, rasch violettrot, endlich dunkelviolett.

Fröhde's Reagens: violett, rasch grünlich-blau, endlich tiefblau.

Mandelin's Reagens: violett, rasch grünlich-blau, endlich blau.

Salpetersäure (50%): farblos, gelb, braun.

Analyse.

0,2895 g Substanz lieferten 0,7192 g CO_2 und 0,1454 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_5$:
C 67,78	67,95
H 5,57	5,42

Das Chlorhydrat verlor bei 100° kein Gewicht.

0,4110 g ergaben 0,1483 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_5HCl$:
Cl 8,92	9,10

Protopinplatinchlorid.

Zur Darstellung des Platinchloriddoppelsalzes wurde das Protopinchlorhydrat in heißem Wasser gelöst, die Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert und alsdann mit überschüssiger Platinchloridlösung versetzt, wodurch sich ein hellgelber, flockiger Niederschlag ausschied. Derselbe wurde abfiltriert, mit Alkohol und Aether gewaschen und zwischen Fließpapier getrocknet.

Ueber den Wassergehalt des Protopinplatinchlorids herrschen verschiedene Ansichten[1]). Tietz[2]) fand bei Sanguinariaprotopin 4 Mol. Wasser, wovon bei 100° nur 2 Mol. verjagt werden konnten. Dasselbe Resultat erhielt ich bei meinem Protopin.

---

[1]) Vergl. Makoshi: Arch. d. Pharm. Bd. 246, S. 399 (1908).
[2]) Arch. d. Pharm. Bd. 231, S. 173 (1893).

0,2061 g lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0,0070 g an Gewicht, entsprechend 3,39% H_2O. Der Glührückstand von 0,1991 g der bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrockneten Substanz betrug 0,0335 g, entsprechend 16,82% Pt.

Berechnet für $2\,(C_{20}H_{19}NO_5HCl) + PtCl_4 + 4\,H_2O$:
$2\,H_2O$ 3,03%.

Berechnet für $2\,(C_{20}H_{19}NO_5HCl) + PtCl_4 + 2\,H_2O$:
Pt 16,91%.

Dicentrin.

Die vom Protopin getrennten prismatischen Krystalle wurden zunächst aus absolutem Alkohol wiederholt umkrystallisiert und dann, in das schwer lösliche Bromhydrat umgewandelt, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Das schwach rötlich gefärbte Bromhydrat wurde hierauf durch Ammoniak zerlegt und die freie Base dann aus Aether oder aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Die so gereinigte Base bildete fast farblose, glänzende Prismen vom Schmp. 168—169°. Beim Erhitzen auf 125° wurde keine Gewichtsabnahme beobachtet. Die frisch gefällte, amorphe Base ist in Aether leicht löslich, jedoch ist sie im krystallisierten Zustande in demselben Lösungsmittel schwer löslich. Heißer absoluter Alkohol nimmt sie in reichlicher Menge auf; beim Erkalten scheiden sich daraus wohlausgebildete Prismen oder Nadeln ab. Die alkoholische Lösung des Alkaloids bläut das rote Lackmuspapier. In Chloroform ist das Alkaloid sehr leicht löslich; die Lösung wird beim Stehen allmählich dunkler. In Essigsäure ist es leicht löslich. Die Salze mit verschiedenen Mineralsäuren sind meist sehr schwer löslich; das Hydrochlorid scheidet sich oft gallertartig aus.

Die Farbenreaktionen dieses Alkaloids stimmen mit denen des von Heyl aus *Dicentra formosa* isolierten, bei 168,5—169° schmelzenden Alkaloids völlig überein.

Konzentrierte Schwefelsäure: anfangs farblos, rasch schön violettrot.

Konzentrierte Salpetersäure (50%): anfangs farblos, dann vorübergehend blaugrün, später gelb und zuletzt braun.

Erdmann's Reagens: erst farblos, dann rasch blau.

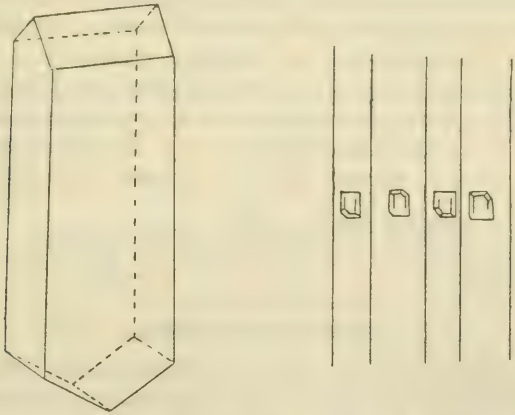
Fröhde's Reagens: sofort tiefblau.

Mandelin's Reagens: tiefblau.

Beim langsamen freiwilligen Verdunsten einer Essigätherlösung des Dicentrins erhielt ich einmal zentimeterlange Prismen mit wohlausgebildeten Flächen. Ueber die krystallographischen

Eigenschaften desselben hatte Herr Prof. Z i m b o in Tokyo die Güte mir folgendes mitzuteilen[1]):

Sehr stark doppelbrechende, glänzende, oft unebenflächige und nach der *c*-Achse prismatische Krystalle. Viele Luftporen sind oft parallel der Basisfläche angeordnet. Rhombisch-bisphenoidisch. Die eine Hälfte der Flächen vom Prisma (110) ist öfters breiter als die andere. Nelkenöl erzeugt deutliche, unregelmäßige, fünfseitige Aetzfiguren auf der Prismenfläche *m*, welche die Symmetrie der sphenoidischen Hemiedrie andeuten. Die Auslöschung auf denselben Flächen ist parallel. Unvollkommene Spaltbarkeit nach (001). Beobachtete Flächen in den größeren, an beiden Enden ausgebildeten Krystallen sind *m* (110) und *p* (111). Flächenreicher sind aber die Endungen der kleineren, aus Aether erhaltenen Krystalle, welche nicht so vollständig entwickelt sind, wie diejenigen der ersteren.



Die Winkel wurden meistens durch Schimmelmessung bestimmt. Schärfere Kanten von *m* = ca. 75°, die Polkanten von *p* = ca. 108°.

a : *b* : *c* ist gleich 0,7673 : 1,0000 : 0,4424.

D r e h u n g s v e r m ö g e n :

1. 0,4540 g zu 40 ccm mit Chloroform aufgefüllt, lenkten im 1 dm-Rohr um 0,7° nach rechts ab. Folglich $[\alpha]_D = 61{,}67°$.

2. 0,5034 g zu 25 ccm mit Chloroform aufgefüllt, lenkten im 1 dm-Rohr um 1,25° nach rechts ab. Folglich $[\alpha]_D = 62{,}7°$.

---

[1]) Dafür möchte ich auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Z i m b o meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

Elementaranalysen.

1. 0,3556 g ergaben 0,9224 g CO_2 und 0,2004 g H_2O.
2. 0,2252 g ergaben 0,5849 g CO_2 und 0,1296 g H_2O.
3. 0,2948 g ergaben 0,7638 g CO_2 und 0,1698 g H_2O.
4. 0,2966 g ergaben 0,7658 g CO_2 und 0,1694 g H_2O.
5. 0,2882 g gaben bei 753,2 mm Druck und 14° 9,8 ccm Stickstoff.
6. 0,2526 g gaben bei 760,8 mm Druck und 15° 9,0 ccm Stickstoff.

	Gefunden:						Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	$C_{20}H_{21}NO_4$:
C	70,73	70,83	70,66	70,41	—	—	70,76
H	6,25	6,34	6,39	6,33	—	—	6,23
N	—	—	—	—	3,9	4,1	4,12

Dicentrinhydrochlorid.

Wird die alkoholische Lösung des Dicentrins mit Salzsäure neutralisiert, so scheidet sich eine gallertartige Masse aus. Um dieselbe zur Krystallisation zu bringen, wurde sie in verdünntem Alkohol heiß gelöst und die Lösung durch ein Faltenfilter rasch abfiltriert. Das Dicentrinhydrochlorid schied sich daraus in kleinen, fast farblosen, sechsseitigen Blättchen ab. Es enthält kein Krystallwasser und ist sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

0,1942 g gaben 0,0702 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4HCl$:
Cl 9,16	9,43

Dicentrinplatinchlorid.

Zur Darstellung des Dicentrinplatinchlorids wurde das Dicentrinhydrochlorid in heißem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser gelöst und mit überschüssiger Platinchloridlösung versetzt. Der entstandene amorphe Niederschlag war von gelblich-weißer Farbe und wurde allmählich krystallinisch.

Umkrystallisation des Doppelsalzes aus Wasser oder Alkohol ist fehlgeschlagen.

1. 0,2094 g exsikkatortrockene Substanz verloren bei 100° 0,0026 g an Gewicht.
2. 0,2128 g exsikkatortrockene Substanz verloren bei 100° 0,0026 g an Gewicht.
3. 0,2068 g bei 100° getrocknete Substanz hinterließen beim Glühen 0,0368 g Pt.
4. 0,2098 g bei 100° getrocknete Substanz hinterließen beim Glühen 0,0373 g Pt.

	Gefunden:				Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	$(C_{20}H_{21}NO_4HCl)_2PtCl_4 + H_2O$:
H_2O	1,24	1,40	—	—	1,62
Pt	—	—	17,79	17,77	17,90 (wasserfrei)

Das Golddoppelsalz wurde in gleicher Weise dargestellt, jedoch war dasselbe leicht zersetzlich, indem rasch Reduktion zu Gold eintrat.

Dicentrinhydrobromid.

Dieses Salz wird durch Neutralisieren von einer alkoholischen Lösung der Base mittels Bromwasserstoffsäure und Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhalten. Schwach rötlich gefärbte Nadeln.

Dicentrinnitrat.

Wird die alkoholische Lösung des Dicentrins mit sehr verdünnter Salpetersäure neutralisiert, so scheidet sich schon während des Neutralisierens das schwerlösliche Nitrat krystallinisch aus. Das aus Wasser umkrystallisierte Nitrat bildete rötlich gefärbte, feine, filzige, wasserfreie Nadeln.

0,1914 g Substanz ergaben 0,4182 g CO_2 und 0,1004 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4HNO_3$:
C 59,51	59,67
H 5,81	5,51

Einwirkung von Jodmethyl auf Dicentrin.

Fein zerriebenes Dicentrin wurde mit einem Ueberschuß von Jodmethyl übergossen und zwei Stunden lang im kochenden Wasserbade in einer Druckflasche erhitzt. Dann wurde das überschüssige Jodmethyl abdestilliert und der gelbliche, krystallinische Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Nach einiger Zeit schieden sich daraus farblose Blättchen ab, welche bei 217° schmolzen. Dieselben sind in heißem, verdünntem Alkohol leicht löslich, in kaltem Wasser schwer löslich. Die wässerige Lösung reagiert neutral und wird daraus durch Alkalilauge nichts gefällt. Beim Trocknen im Exsikkator über Schwefelsäure nahm das Gewicht der Verbindung allmählich ab, erreichte jedoch erst nach wochenlangem Stehen Gewichtskonstanz. Die so getrockneten Krystalle schmolzen bei 224° und verloren bei 60° nicht mehr merklich an Gewicht. Zur Jodbestimmung wurde die über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz benutzt.

1. 0,3054 g ergaben 0,1442 g AgJ.
2. 0,3828 g ergaben 0,1798 g AgJ.
3. 0,3302 g ergaben 0,1552 g AgJ.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_{20}H_{21}NO_4.CH_3J + H_2O$:
J	25,51	25,39	25,57	25,5

Das eine Mol. Krystallwasser ist in dem Dicentrinjodmethylat so fest gebunden, daß es ohne teilweise Zersetzung der Verbindung nicht ausgetrieben werden kann. Beim Erhitzen über 100° geht das wasserhaltige Jodmethylat in eine gelblich gefärbte, äußerst hygroskopische Substanz über.

Wird die wässerige Lösung des Dicentrinjodmethylats mit Silberoxyd erwärmt, so resultiert eine stark alkalisch reagierende Flüssigkeit, welche beim Verdunsten als eine hornartige Masse zurückbleibt.

Nach obigen Beobachtungen möchte ich das Dicentrin als eine tertiäre Base ansprechen.

Methoxylbestimmung.

Die Methoxylbestimmung des Dicentrins wurde nach Zeisel ausgeführt; dieselbe ergab folgende Resultate:

1. 0,2838 g lieferten 0,3862 g AgJ.
2. 0,2040 g lieferten 0,2768 g AgJ.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{18}H_{15}NO_2(OCH_3)_2$:
CH_3O	17,95	17,90	18,28

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Dicentrin.

1,5 g Dicentrin wurden mit 0,5 g entwässertem Natriumacetat und 15 ccm Essigsäureanhydrid in einem Kölbchen versetzt und das Gemisch etwa zwei Stunden lang im Paraffinbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch in Eiswasser eingetragen und das Gemisch mit Natriumbikarbonat neutralisiert. Der ungelöst gebliebene Niederschlag wurde in Chloroform gelöst, die Lösung dann mit Alkohol überschichtet und zur Krystallisation beiseite gestellt. Es wurden hierbei farblose Blättchen vom Schmp. 202° erhalten, welche in Aether, Alkohol und Essigäther schwer löslich, in Chloroform sehr leicht löslich waren. In Wasser und in verdünnten Säuren ist das Produkt kaum löslich und reagiert die alkoholische Lösung desselben neutral. Beim Kochen mit alkoholischem Kali erleidet dasselbe keine Veränderung und lassen sich daher die bei 202° schmelzenden Krystalle wieder gewinnen.

1. 0,2054 g Substanz lieferten 0,5238 g CO_2 und 0,1154 g H_2O.
2. 0,2568 g Substanz lieferten 0,6524 g CO_2 und 0,1440 g H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{20}H_{20}(C_2H_3O)NO_4$:
C	69,54	69,28	69,29
H	6,23	6,22	6,03

Obwohl die gefundenen Zahlen mit der Formel eines Monoacetyldicentrins übereinstimmen, dürfte die Substanz doch kaum als ein solches anzusprechen sein.

Wie oben erwähnt ist, hatte das Acetylderivat seine basische Eigenschaften völlig eingebüßt, und durch Kochen mit Kali wurde es nicht verseift.

Ob in demselben ein Kondensationsprodukt von je 1 Mol. Dicentrin und Essigsäure unter Austritt von Wasser vorliegt, werden die weiteren Untersuchungen lehren.

Aehnlich verhält sich das Hydrastin. Durch Kochen von Hydrastin mit Acetylchlorid (nicht aber Essigsäureanhydrid) erhielten E. Schmidt und W. Kerstein[1]) einen Körper, welcher zwar die Zusammensetzung eines Monoacetylhydrastins besaß, jedoch konnte daraus durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure keine Essigsäure abgespalten werden.

Gelbe Krystalle.

Die zunächst durch Ausschütteln mit Aether aus dem essigsauren Auszug des Extrakts erhaltenen Rohkrystalle waren sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Zur Reinigung wurden sie aus heißem Eisessig umkrystallisiert. Die so gereinigte Substanz bildete mattgelbe, feine Nadeln, welche gegen 290° ohne zu schmelzen verkohlen.

Die alkoholische Lösung derselben wird durch Eisenchlorid grünlich-braun gefärbt. Bleizucker erzeugt einen orangegelben Niederschlag. Bleiessig ruft eine rotbraune Fällung hervor. In Alkalilauge, sowie in Ammoniakwasser löst sich die Substanz mit intensiv gelber Farbe.

Bei 120° verloren die Krystalle nichts an Gewicht.

1. 0,1854 g ergaben 0,4116 g CO_2 und 0,0670 g H_2O.
2. 0,1964 g ergaben 0,4346 g CO_2 und 0,0736 g H_2O.
3. 0,1503 g ergaben nach Zeisel's Methode 0,0985 g AgJ.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_{15}H_9(OCH_3)O_6$:
C	60,54	60,35	—	60,75
H	4,01	4,10	—	3,76
CH_3O	—	—	8,64	9,81

Nach den vorstehenden analytischen Daten scheint die fragliche gelbe Substanz ein Monomethylquercetin zu sein. Zur weiteren Identifizierung wurde das Acetylderivat desselben dargestellt.

[1]) Arch. d. Pharm. Bd. 228, S. 65 (1890).

Acetylderivat. 2 g gelber Krystalle wurden mit 2 g entwässertem Natriumacetat und 20 ccm Essigsäureanhydrid in einem Kölbchen zwei Stunden lang gekocht und das Produkt dann in Wasser eingegossen. Der entstandene grauweiße Niederschlag wurde abfiltriert und aus heißem absolutem Alkohol, unter Zusatz von Tierkohle, umkrystallisiert. Nach dem Erkalten wurde das Filtrat mit glänzend weißen, asbestähnlichen, filzigen Nadeln angefüllt. Dieselben waren krystallwasserfrei und schmolzen bei 197—199°.

0,1688 g ergaben 0,3662 g CO_2 und 0,0650 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_8(C_2H_3O)_4O_7$:
C 59,16	59,50
H 4,26	4,13

Perkin und Hummel[1]) haben aus *Cheiranthus cheiri* einen gelben Farbstoff von der Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_7$ isoliert. Derselbe erwies sich als ein Monomethylquercetin. Da diese Verbindung mit dem Rhamnetin, einem schon damals bekannten Monomethylquercetin, nicht identisch war, wurde dasselbe Isorhamnetin genannt. Perkin und Pilgrim[2]) haben später auch in *Delphinium zalil* Isorhamnetin nachgewiesen.

Nach Perkin bildet das Isorhamnetin gelbe Nadeln, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind. In Alkalilauge löst es sich mit gelber Farbe. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt, und wird durch Bleizucker in derselben ein orangeroter Niederschlag hervorgerufen. Das Acetylderivat bildet eine weiche, schwammige Masse, welche aus filzigen Nadeln besteht. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 195—196°.

Diese Eigenschaften des Isorhamnetins stimmen ziemlich gut mit denen des von mir in *Dicentra pusilla* entdeckten gelben Farbstoffes überein.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. J. Shimoyama, sowie Herrn Prof. Dr. D. Takahashi, welcher mir mit großer Liebenswürdigkeit das kostbare Rohmaterial in großer Menge überließ, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Tokyo, März 1909.

---

[1]) Journ. chem. Soc. 69, 1568.
[2]) Journ. chem. Soc. 73, 269.

l-Arabinose und d-Glucose, als Spaltungsprodukte des Saponins aus den Blättern von Polyscias nodosa Forst.

Von A. W. van der Haar.

(Eingegangen den 26. IV. 1909.)

Nachdem Plugge[1]) in verschiedenen Geschlechtern der Familie der Araliaceae mit großer Wahrscheinlichkeit Saponine dargetan hatte, ist von W. G. Boorsma[2]) eine vorläufige Untersuchung über die Bestandteile mehrerer Araliaceae ausgeführt worden. Boorsma hat dabei in dieser Pflanzenfamilie ein oder mehrere Saponine aufgefunden und diese vorläufig untersucht, und zwar hauptsächlich auf ihre toxischen Eigenschaften, so u. a. die Blätter von *Polyscias nodosa*.

Durch Vermittelung von Herrn Prof. Dr. Wefers Bettink erhielt ich von Herrn Dr. W. G. Boorsma (Buitenzorg) genügendes Material an getrockneten Blättern genannter Pflanze, wofür ich beiden Herren meinen besten Dank ausspreche.

Obwohl ich die Untersuchung über die Bestandteile dieser Blätter, die Saponine, Kohlehydrate etc., noch nicht beendigt habe, möchte ich schon jetzt einen abgeschlossenen Teil derselben zum Abdruck bringen, da die erzielten Resultate zu einer genaueren Kenntnis der Spaltungsprodukte, hauptsächlich der Zuckerarten, welche bei der Inversion des Saponins durch verdünnte Mineralsäuren entstehen, führen.

Bis jetzt weiß man noch nicht viel von den aus den Saponinen abgespaltenen Zuckerarten, jedenfalls nicht mit genügender Gewißheit.

Boorsma (l. c.) schreibt in seinem interessanten Bericht: Ueber die Gewinnung von Saponinstoffen (1902):

„Weniger noch als von den Saponinen, weiß man bis jetzt von ihren Spaltungsprodukten. Die Art der durch die Hydrolyse aus den Saponinen hervorgegangenen Zucker ist meistens ganz unbekannt, auch das in Wasser unlösliche Spaltungsprodukt derselben: das „Sapogenin", ist nur in wenigen Fällen näher untersucht worden."

---

[1]) Mededeelingen 's Lands Plantentuin Buitenzorg No. 31, S. 5.

[2]) Mededeelingen 's Lands Plantentuin Buitenzorg No. 52, S. 73.

Erst seit 1902 hat man diese Zuckerarten ein wenig besser kennen gelernt; es hat sich herausgestellt, daß darunter Pentosen vorkommen, in einigen Fällen sind auch Glucose und Galactose ganz bestimmt dargetan; die Art der Pentose hat man jedoch bisher nicht bestimmen können.

Plzak[1]) hat im Jahre 1903 gezeigt, daß die Inversionsprodukte des unreinen Cyclamins (des Saponins aus den Knollen der Cyclamen) Pentosen enthalten; auch hat er die Pentose quantitativ bestimmt. Er hat in den Spaltungsprodukten seines unreinen Cyclamins Arabinose in Gestalt des Benzylphenylhydrazons nachgewiesen, aus welchem er dann mittels Benzaldehyd die Pentose wieder gewann, und zwar mit einem Schmelzpunkt von 154°. Aus dieser Pentose entstand durch Einwirkung von Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung ein Osazon vom Schmelzpunkt 159—160°.

Mit p-Bromphenylhydrazin entstand ein Hydrazon vom Schmp. 165° (Arabinose-p-Bromphenylhydrazon hat den Schmp. 160°). l-Arabinose war somit ein Spaltungsprodukt des unreinen Cyclamins.

Plzak (l. c.) behauptet jedoch, daß diese Arabinose nicht zum Cyclamin-Molekül gehört, sondern aus einem dieselbe begleitenden Pentosan stammt; von dieser Verunreinigung kann das Cyclamin nur mit der größten Mühe und unter großen Verlusten befreit werden.

Als Plzak einige Gramm reines Cyclamin invertierte und die dabei erhaltenen, weiter gereinigten Zucker mit p-Bromphenylhydrazin behandelte, entstand kein in Wasser unlösliches Hydrazon, wie dies bei Gegenwart von Arabinose der Fall sein müßte.

Plzak schreibt daher auch auf S. 1764 des oben genannten Berichtes:

„Es scheint also Arabinose nicht zum Molekül des Cyclamins zu gehören. Vielmehr muß angenommen werden, daß die erstere beim früheren Versuche aus einem Pentosan, welches am Cyclamin hartnäckig haftet, entstanden ist."

Rosenthaler[2]) hat später in 12 Saponinen mittelst der Bialschen Reaktion und der Phloroglucinprobe Pentosen dargetan.

Später glaubt Rosenthaler[3]) auch in Gypsophila-Saponin Arabinose gefunden zu haben, und zwar wohl aus dem Grunde,

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 36 (1903), 2, S. 1767.
[2]) Arch. d. Pharm. Bd. 243 (1905), Heft 4, S. 471.
[3]) Arch. d. Pharm. Bd. 243 (1905), Heft 7, S. 496.

daß er aus dem abgespaltenen Zucker ein Osazon vom Schmp. 158 bis 160° gewann. Dieser Schmelzpunkt steht zwar im Einklang mit dem des Osazons der Arabinose, jedoch darf man nie einen Stoff identifizieren, nach nur einer Eigenschaft. Ueberdies schmilzt das Osazon von Xylose bei derselben Temperatur. Auch hier ist also die Anwesenheit von Arabinose nicht sichergestellt.

May[1]) hat mittelst der allgemeinen Pentosereaktionen Pentosen in den Früchten von *Sapindus Rarak* nachgewiesen und hieraus ein Osazon vom Schmp. 160° erhalten. Es ist hiernach jedoch die Pentose ebenfalls nicht ohne weiteres als Arabinose zu identifizieren.

Weiß[2]) hat in dem Saponin von *Aegiceras majus* mit den allgemeinen Pentosereaktionen eine Pentose dargetan, wovon er jedoch weiter nichts berichtet. Als Hexose hat er Galactose aufgefunden, und zwar durch Oxydation derselben zu Schleimsäure.

Dies ist hauptsächlich das, was von den abgespaltenen Zuckerarten der Saponine bekannt ist.

Das Polyscias-Saponin ist noch nicht chemisch untersucht worden.

Dasselbe wurde von mir, hauptsächlich nach Boorsma's Methode (l. c.) als ein völlig weißer, völlig aschefreier amorpher Stoff abgeschieden. Er löste sich klar und farblos in absolutem Methylalkohol und konnte aus dieser Lösung mittelst Aether gefällt werden. Ueber Gewinnung und Reinigung hoffe ich nach einiger Zeit zu berichten.

Die Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmungen führten zu der Formel $C_{25}H_{42}O_{10}$, also der Reihe von Kobert $C_nH_{2n-8}O_{10}$ angehörig.

Zum weiteren Studium der Spaltungsprodukte wurde nun das Saponin mit 2%iger Schwefelsäure 3 Stunden lang auf der Asbestpappe am Rückflußkühler gekocht. Nach einiger Zeit hatte sich hierdurch eine weiße, in Wasser praktisch unlösliche Substanz, das Sapogenin, abgeschieden, welche nach beendigter Inversion abfiltriert und vollkommen ausgewaschen wurde.

---

[1]) O. May, Chem.-pharmakogn. Untersuchung der Früchte von Sapindus Rarak. D.C. (Inaug.-Dissert. Straßburg) durch Arch. d. Pharm. Bd. 244, S. 25.

[2]) Weiß, Pharmakogn. u. phytochem. Unters. der Rinde und der Früchte von Aegiceras majus, mit besonderer Berücksichtigung der Saponine. (Inaug.-Dissert. Straßburg), durch Arch. d. Pharm. Bd. 244 (1906), S. 221.

Das fast farblose Filtrat vom abfiltrierten und ausgewaschenen Sapogenin wurde mittelst frisch gefälltem und ausgewaschenem Baryumkarbonat von Schwefelsäure befreit und nach dem Filtrieren die Lösung bei niedriger Temperatur zum Sirup eingeengt. Der Sirup wurde noch gereinigt durch Auflösen in absolutem Methylalkohol in der Wärme. Obwohl hierdurch ein Teil des Nicht-Zuckers entfernt wurde, gelang es mir doch unter keinen Umständen, die Zucker zur Kristallisation zu bringen.

Die so erhaltenen, in Wasser löslichen Spaltungsprodukte hatten einen süßlichen Geschmack, reduzierten Fehling'sche, Knapp'sche und Sachsse'sche Lösung stark in der Wärme, und drehten die Polarisationsebene schwach nach rechts. Zur vorläufigen Orientierung wurde aus ½ g des erhaltenen Zuckers das Osazon nach E. Fischer's Vorschrift[1]) mit 2 Teilen salzsaurem Phenylhydrazin, 3 Teilen Natriumacetat und 20 Teilen Wasser bereitet. Nach 1½ stündigem Erwärmen im Wasserbade wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und das gesammelte und ausgewaschene Osazon einige Male aus 40%igem Alkohol umkrystallisiert. Nach schneller Erhitzung bis zum Schmelzpunkt lag dieser bei 185—186°.

Das Osazon wurde mit wenig Alkohol von 40% ausgekocht. Der Teil, der sich nicht auflöste, wurde aufs neue behandelt. Der Schmelzpunkt lag hierauf bei 199—200°. Aus dem 40%igen Alkohol krystallisierte nach Abkühlung ein Osazon aus vom Schmp. 189°.

In jedem Falle war das erhaltene Osazon ein Gemisch. Für die Untersuchung auf Pentosen wurden 100 mg Saponin mit 10 ccm Salzsäure von 12 % am Rückflußkühler invertiert und auf die erhaltene Flüssigkeit die Orcinprobe angewendet[2]). Nach Erwärmung entstanden grüne Flocken, welche in furfurolfreiem Amylenhydrat mit blaugrüner Farbe löslich waren. Pentosen waren also zugegen.

Quantitativ wurden sie bestimmt in 2 g Saponin (1,898 g wasserfrei) nach der Phloroglucidmethode von Krüger und Tollens[3]).

Zwei Bestimmungen ergaben resp. 530 und 545 mg Phloroglucid, übereinstimmend mit 30% Pentose im Mittel. Die Zucker gärten mit Bierhefe bei 35°, sie enthielten also auch Hexosen.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 17 (1884), S. 579.

[2]) Arch. d. Pharm. 1905, S. 247.

[3]) Vaubel, Die phys. u. chem. Methoden der quant. Best. org. Verb. Bd. 2, S. 326.

An erster Stelle wurde hierauf nach den bekannten Pentosen: Xylose, Arabinose und Rhamnose gesucht.

Ich verwendete dazu das Methylphenylhydrazin, wie Votocek und Vondracek[1]) es zur Trennung verschiedener Zucker benutzten. Bei der Kontrolle dieser Arbeitsmethode unter Anwendung von reinem Zucker stellte ich fest, daß sie gute Resultate liefert.

1 g der erhaltenen sirupösen Saponin-Zucker wurde in 10 ccm Wasser gelöst, und die Lösung mit 600 mg Methylphenylhydrazin und 0,6 ccm Eisessig gemischt. Nach einer Stunde hatte sich wenig Unlösliches abgeschieden, nach 24 Stunden etwas mehr.

Die gesammelte Substanz wurde aus Wasser umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 157°. Nach zweimaligem Umkrystallisieren ergab sich 159—160°, nach dreimaligem Umkrystallisieren scharf 160°. Der Schmelzpunkt änderte sich bei nochmaligem Umkrystallisieren nicht. Arabinose-Methylphenylhydrazon schmilzt bei 160°. Zur gleichen Zeit hatte ich mich davon überzeugt, daß Gemische aus reiner Arabinose und Glucose in der oben beschriebenen Weise Arabinose als unlösliches Methylphenylhydrazon abschieden, während Glucose dabei in Lösung bleibt.

Das Filtrat des Arabinose-Methylphenylhydrazons der Saponinzucker wurde alsdann mit 1,4 g essigsaurem Phenylhydrazin während ½ Stunde im Wasserbade erwärmt. Nach der Abkühlung schied sich ein gelbes Osazon reichlich ab; es wurde gesammelt und aus 40%igem Alkohol umkrystallisiert. Mittelst Aceton konnte diese Substanz in einen in Aceton löslichen Teil und einen in Aceton unlöslichen geschieden werden. Der gelöste Teil wurde mittelst Wasser ausgeschieden und gesammelt. Nach einmaligem Umkrystallisieren lag der Schmelzpunkt bei 159°. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Wasser schied sich ein hochgelbes Osazon aus vom Schmp. 160—161°. Wahrscheinlich war dasselbe aus noch in Lösung gebliebener Arabinose entstanden.

Der in Aceton unlösliche Teil schmolz bei 195°, nach einmaligem Umkrystallisieren bei 197°. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus 40%igem Alkohol und Abwaschen mit Aceton wurde schließlich ein Osazon erhalten vom Schmelzpunkt scharf 204° (unter starker Gasentwickelung). Der Schmelzpunkt blieb bei weiterem Umkrystallisieren konstant.

---

[1]) Votocek und Vondracek, Ueber die Trennung bezw. Isolierung reduz. Zuckerarten mittels arom. Hydrazine. Ber. d. d. chem. Ges. 37 (1904), S. 3854.

Zur weiteren Sicherstellung von Glucose wurden die Zucker noch in Zuckersäure und zuckersaures Silber nach Tollens' und Gans's Methode[1]) umgewandelt.

1,3 g der sirupösen Zucker wurden zu diesem Zwecke mit Salpetersäure behandelt. Nach Neutralisation mittelst K_2CO_3 etc. entstand nach Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure ein Krystallbrei. Die Krystalle wurden gesammelt, vorsichtig abgewaschen und aus wenig Wasser umkrystallisiert. Mit Ammoniak neutralisiert, entstand mit Silbernitrat ein Niederschlag. Dieser wurde gesammelt, mit Wasser gewaschen und im Dunklen im Exsikkator getrocknet.

Eine Ag-Bestimmung (mittelst Verbrennung) ergab: 50,05%, ein Resultat, genügend übereinstimmend mit dem Ag-Gehalt des zuckersauren Silber (50,9% Ag), um auf Glucose schließen zu dürfen. Das Osazon vom Schmp. 204° entsprach also mit Gewißheit der d-Glucose.

Arabinose konnte auch noch dargetan werden mittelst p-Bromphenylhydrazin, nach E. Fischer das sicherste Merkmal für Arabinose. Zur gleichen Zeit überzeugte ich mich, daß unter diesen Umständen Xylose kein Hydrazon abscheidet.

200 mg der sirupösen Zucker wurden mit 7½ ccm H_2O und einem Gemisch von 150 mg p-Bromphenylhydrazin, 0,525 g Essigsäure von 50%, und 1,8 g Wasser über Nacht beiseite gestellt. Die abgeschiedenen Krystalle wurden alsdann gesammelt und einige Male aus Wasser umkrystallisiert; der Schmelzpunkt derselben lag bei 160°, welcher nach weiterem Umkrystallisieren konstant blieb, also vollkommen mit dem Schmelzpunkt des p-Bromphenylhydrazons der Arabinose übereinstimmend. Um mich davon zu überzeugen, ob das vorher abgeschiedene Arabinosazon vielleicht auch Xylosazon enthielt, versuchte ich die Eigenschaft zu benutzen, daß Xylosazon in Eisessig linksdrehend ist, während Arabinosazon unter diesen Bedingungen rechtsdrehend ist. Die eisessigsaure Lösung war jedoch zu dunkel gefärbt, um Ablesungen machen zu können.

Die Untersuchung auf Mannose, Fructose, Galactose gab negative Resultate, ebenso wie auf Rhamnose.

Obwohl Arabinose und d-Glucose nicht in reiner Substanz erhalten wurden, glaube ich doch hier den Beweis erbracht zu haben, daß sie die Inversionsprodukte des Polyscias-Saponins sind, indem Arabinose identifiziert wurde als: Osazon, Methylphenylhydrazon und als p-Bromphenylhydra-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 21, S. 2149.

zon, und d-Glucose als: Osazon und als zuckersaures Silber.

Aus der schwachen Rechtsdrehung der sirupösen Zucker schloß ich auf l-Arabinose neben der erhaltenen d-Glucose.

Nach den erhaltenen Resultaten wurden die Zucker und das Sapogenin quantitativ bestimmt; die Zucker mittelst Fehling-scher Lösung, das Sapogenin durch Wägung.

Der Zuckergehalt war in 2 Bestimmungen: 72% und 69,4%, im Mittel **70,7%**.

Zwei Sapogeninbestimmungen ergaben: 34,8% bezw. 35,5%, im Mittel 35,15%, also:

Sapogenin = 35,15%
d-Glucose = 37,62% (Differenz von 70,7% und 33,08%)
Arabinose = 33,08% (gefunden nach Tollens' Methode)
105,85%.

Aus der erhaltenen Summe = 105,85% folgt, daß bei der Inversion des Polyscias-Saponins keine flüchtige Verbindung entsteht, wie andere bei vielen Saponinen zu finden glaubten.

Nachdem hier, meines Erachtens nach, zum ersten Male Arabinose mit Gewißheit unter den Inversionsprodukten eines Saponins aufgefunden ist, kann die Frage gestellt werden, inwieweit Polyscias-Saponin als ein zusammengesetztes Glucoaraban aufzufassen ist, eine Frage, die vielleicht in Zukunft gelöst werden kann.

Die verschiedenen Arabane etc. (im allgemeinen Pentosane) sind, wie bekannt, Körper, welche als Pflanzengummi vielfach vorkommen. Da die Pentosane vielfach als Reservestoffe auftreten, physiologisch für die Pflanze durch ihr eigenartiges Emulgierungsvermögen von großem Nutzen sein können, so ist es nicht unmöglich, daß weitere Untersuchungen über die Stellung der Saponine in der Natur und über ihre physiologische Bedeutung Aufklärung bringen werden.

Vorläufig sei auf die übereinstimmenden Eigenschaften der Saponine mit den Gummiarten, welche als Pentosane im allgemeinen bezeichnet werden, hingewiesen:

1. Beide sind ausgesprochen amorph.
2. Bei der Inversion spalten dieselben Zucker ab.
3. Sie verzögern die Krystallisationen.
4. Sie geben mit Fehling'scher Lösung eine in dieser schwer lösliche Kupferverbindung (Xylan und Araban)[1].

[1]) Czapek, Biochemie der Pflanzen, I., S. 540.

5. Sie halten viele Stoffe kürzere oder längere Zeit in Suspension.

6. Das Vermögen zu schäumen.

7. Bei der Auflösung in Wasser zeigen sie Klebkraft.

Vorläufig ist zwischen beiden Stoffen keine bestimmte Parallele zu ziehen, weil, besonders im physiologischen Sinne, beide Stoffe zu wenig bekannt sind.

Ueber das Sapogenin, welches von mir schön krystallinisch erhalten wurde, hoffe ich später näheres, zugleich mit der Untersuchung der übrigen Bestandteile der Blätter von *Polyscias nodosa*, zu berichten, um, wenn möglich, eine vollständige Spaltungsformel aufstellen zu können.

Resumé.

1. Das wasserfreie Saponin der Blätter von *Polyscias nodosa* Forst. hat die Zusammensetzung: $C_{25}H_{42}O_{10}$.

2. Polyscias-Saponin ist das erste Saponin, in dem mit Gewißheit ein Arabinose-Komplex aufgefunden ist.

3. Polyscias-Saponin spaltet sich bei der Inversion zu etwa gleichen Teilen: l-Arabinose, d-Glucose und Sapogenin, unter Wasseraufnahme.

Utrecht (Holland), Mai 1909.

Mitteilung aus dem Laboratorium für reine und pharmazeutische Chemie der Königlichen Technischen Hochschule in Stuttgart.

Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf die Anhydride von Dicarbonsäuren.

Von Hugo Bauer.

(Eingegangen den 16. V. 1909.)

Bald nach der Einführung der Organomagnesiumverbindungen in die organische Synthese durch Grignard wurde auch von ihm und Tissier[1]) die Einwirkung von 2 Mol. derselben auf 1 Mol. Essigsäureanhydrid und Benzoesäureanhydrid untersucht. Sie erhielten hierbei neben der betreffenden freien Säure einen

[1]) Compt. rend. 132, 683.

tertiären Alkohol; z. B. gab Essigsäureanhydrid und Magnesiumjodmethyl Trimethylcarbinol und Essigsäure nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}CH_3.CO\\CH_3.CO\end{matrix}\!\!>\!O + 2\,Mg\!<\!\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix} \rightarrowtail \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix} + CH_3.COOH.$$

Die Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf die Anhydride zweibasischer Säuren wurde von mir vor mehreren Jahren erstmals beim Phthalsäureanhydrid untersucht[1]) und führte zu Laktonen, den sog. Phthaliden, z. B. aus Phthalsäureanhydrid und Magnesiumjodmethyl das Dimethylphthalid:

$$C_6H_4\!\!<\!\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>\!O + 2\,Mg\!<\!\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix} \rightarrowtail C_6H_4\!\!<\!\!\begin{matrix}C(CH_3)_2\\CO\end{matrix}\!\!>\!O.$$

Außer diesem Dimethylphthalid konnte ich auf diese Weise leicht und bequem das Diäthyl-, Diphenyl-, Ditolyl- und Dibenzylphthalid herstellen.

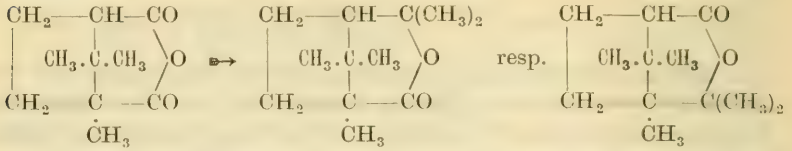
Dieser Verlauf der Reaktion ist aber nicht die einzige Reaktionsmöglichkeit; er findet zwar in den meisten Fällen und vorwiegend statt, und ist wohl daher als der normale zu betrachten. Aber schon bei der Synthese des Diphenyl- und Ditolylphthalids bemerkte ich, daß neben diesen beiden Körpern noch je ein anderer, allerdings in geringer Menge entsteht, welche beide dieselbe prozentische Zusammensetzung zeigen, wie die entsprechenden Phthalide. Das Nebenprodukt bei der Darstellung des Diphenylphthalids erwies sich dann auch als identisch mit dem schon von Zincke[2]) durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erhaltene o-Dibenzoylbenzol. Das andere ist demnach als o-Ditoluylbenzol anzusehen und ist bisher noch nicht bekannt. Die Einwirkung der Organomagnesiumverbindung erfolgt also in diesem Falle derartig, daß beide CO-Gruppen des Anhydrids von derselben angegriffen werden:

$$C_6H_4\!\!<\!\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>\!O + 2\,Mg\!<\!\begin{matrix}C_6H_5\\Br\end{matrix} \rightarrowtail C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO-C_6H_5\\CO-C_6H_5\end{matrix}.$$

Im Laufe des letzten Jahres hatten nun Houben und Hahn[3]) und Komppa[4]) die Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf Kampfersäureanhydrid angewandt. Hierbei konnten dieselben bei Verwendung von Methylmagnesiumjodid ein

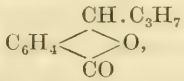
[1]) Berl. Berichte 37, 735 (1904); 38, 240 (1905).
[2]) Berl. Berichte 9, 32 (1876).
[3]) Berl. Berichte 41, 1580 (1908).
[4]) Berl. Berichte 41, 1039 (1908).

Dimethylcampholid erhalten; es ist also hierbei die Reaktion analog wie beim Phthalsäureanhydrid verlaufen.



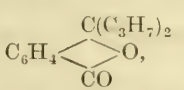
Außer diesem Dimethylcampholid beobachteten aber H o u b e n und H a h n noch die Bildung von Monomethylcampholid und fanden bei der Einwirkung von Aethylmagnesiumbromid auch das Monoäthylcampholid in zwei isomeren Formen. Beim Phenylmagnesiumbromid und beim Benzylmagnesiumchlorid führte die Reaktion wieder in normaler Weise zum Diphenyl- resp. Dibenzylcampholid.

Dieses Resultat deckt sich auch mit einer Beobachtung von W a g n e r[1]), nach welcher bei der Einwirkung von Zinkalkylen auf Phthalsäureanhydrid nicht immer Dialkylphthalide entstehen, sondern die Reaktion auch zur Bildung von Monoalkylphthaliden führen kann. W a g n e r fand nämlich, daß bei Verwendung von normalem oder Iso-propyl-Zink das entsprechende Monopropylphthalid:



und nicht das zu erwartende Dipropylphthalid entsteht.

Ich untersuchte nun, ob bei der entsprechenden Magnesiumverbindung dieselbe Ausnahme zu beobachten ist, und ließ daher auf das Phthalsäureanhydrid die Magnesiumverbindung des n-Propylchlorids und des Isopropylbromids einwirken. Das Reaktionsprodukt erwies sich aber in beiden Fällen als das betr. Dipropylphthalid

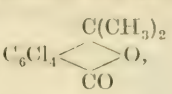


so daß sich diese Reaktion der der anderen Organomagnesiumverbindungen anschließt.

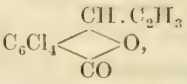
Dagegen habe ich im Verlauf der weiteren Untersuchungen über Dialkylphthalide gefunden, daß es ein Derivat des Phthalsäureanhydrids gibt, welches mit gewissen Organomagnesiumverbindungen nicht Dialkylphthalid, sondern Monoalkylphthalid liefert. Es ist

[1]) Berl. Berichte 17, 314 (1884).

dies das Tetrachlorphthalsäureanhydrid. Bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid läßt sich ein Dimethyltetrachlorphthalid:

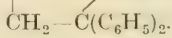


bei derjenigen von Aethylmagnesiumbromid dagegen ein Monoäthyltetrachlorphthalid



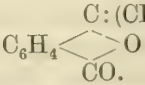
erhalten. Das Reaktionsprodukt aus Phenylmagnesiumbromid und diesem Anhydrid scheint ein Gemenge von Diphenyl- und Monophenyltetrachlorphthalid zu sein, deren Trennung mir bis jetzt noch nicht gelungen ist.

Zur Vollständigkeit möge hier noch angeführt sein, daß Houben und Hahn noch eine weitere Reaktionsmöglichkeit der Organomagnesiumverbindungen mit Anhydriden von Dicarbonsäuren entdeckt haben, indem dieselben beim Bernsteinsäureanhydrid statt eines Laktons ein Glykol erhielten, z. B. aus Phenylmagnesiumbromid das Tetraphenylbutandiol:



Diese Verbindung erwies sich auch identisch mit dem von Dilthey und Last[1]) aus Bernsteinsäureester und Phenylmagnesiumbromid erhaltenen Reaktionsprodukt.

Aus all dem läßt sich ersehen, daß die Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf Anhydride von Dicarbonsäuren mancher Variation unterworfen ist.

Di-n-propylphthalid: 

Die Herstellung geschah in bekannter Weise aus n-Propylchlorid, Magnesiumspänen und gepulvertem Phthalsäureanhydrid. Das Reaktionsprodukt zeigte erst keine Neigung zum Festwerden und wurde daher der Destillation im Vakuum unterworfen. Es destillierte bei einem Druck von 50 mm bei einer Temperatur von 180—200° ein nahezu farbloses Oel über, das im Kohlensäureschnee erstarrte, und nach Abpressen auf Ton aus Petroläther um-

[1]) Berl. Berichte 37, 2639 (1904).

krystallisiert werden konnte. Flache, prismatische Krystalle, Schmp. 76°, in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, unlöslich dagegen in Wasser.

0,2541 g Substanz gaben 0,7163 g CO_2 und 0,2394 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{18}O_2$:	Gefunden:
C = 77,1	76,9%
H = 8,2	8,0%

Di-iso-propylphthalid:

Zur Darstellung der Organomagnesiumverbindung wurde Isopropyljodid verwendet. Die Erstarrung des bei der Reaktion erhaltenen Rohproduktes geht auch hier sehr langsam vor sich, doch war eine Destillation nicht notwendig. Ist das Di-iso-propylphthalid einmal fest, dann zeigt es auch eine große Krystallisierfähigkeit. Ich erhielt einmal aus Alkohol einen ca. 4 cm langen Krystall, Schmp. ist 83—84°, leicht löslich in heißem Alkohol, schwieriger in kaltem, leicht in Aether, Aceton und Chloroform, von Ligroin wird es nur wenig aufgenommen.

0,1571 g Substanz gaben 0,4439 g CO_2 und 0,110 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{18}O_2$:	Gefunden:
C = 77,12	77,12%
H = 8,20	7,80%

Dimethyltetrachlorphthalid:

Bei der Einwirkung von Tetrachlorphthalsäureanhydrid auf Methylmagnesiumjodid bleibt nach dem Zersetzen mit verdünnter Salzsäure, Ausschütteln mit Aether und Abdestillieren desselben eine schwach bräunlich gefärbte Masse zurück, welche durch öfteres Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle in feinen, weißen Nadeln krystallisiert. Schmp. 165—166°. Leicht löslich in Aether, Aceton und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und in Petroläther, nahezu unlöslich in Wasser und in wässeriger Natronlauge.

0,2360 g Substanz gaben 0,3450 g CO_2 und 0,0503 g H_2O.
0,7343 g Substanz gaben 0,7108 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_6O_2Cl_4$:	Gefunden:
C = 40,00	39,88%
H = 2,00	2,40%
Cl = 47,30	47,00%

Monoäthyltetrachlorphthalid: $C_6Cl_4\begin{cases}CH.C_2H_5\\ \\ CO.\end{cases}O$

Auch hier bleibt nach dem Ausäthern des Reaktionsproduktes und Abdestillieren des Aethers eine feste Masse zurück, welche durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle leicht gereinigt werden konnte. Sie stellte das Monoäthyltetrachlorphthalid vor. Nahezu farblose Nadeln. Schmp. 132—133°. In Aether, Aceton und heißem Alkohol ist es leicht löslich, schwieriger in Petroläther und in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Es wird weder von wässeriger Natronlauge, noch von Natriumcarbonatlösung in nennenswerter Weise gelöst.

Die Verbindung zeigt eine große Widerstandsfähigkeit gegen rauchende Salpetersäure, sie löst sich ohne Erwärmen in derselben auf und wird durch Wasser unverändert wieder gefällt. Diese Eigenschaft bereitete anfangs bei der Chlorbestimmung große Schwierigkeiten, da selbst bei einer Temperatur von 275° im geschlossenen Rohr durch Silbernitrat und rauchende Salpetersäure nicht sämtliches Chlor in Chlorsilber umgewandelt wurde. Es wurde deshalb die Chlorbestimmung mittelst Kalk im Verbrennungsrohre ausgeführt.

0,1260 g Substanz gaben 0,1844 g CO_2 und 0,0262 g H_2O.
0,1969 g Substanz gaben 0,3736 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_6O_2Cl_4$:	Gefunden:
C = 40,00	39,92%
H = 2,00	2,33%
Cl = 47,30	46,92%

o-di-p-Toluylbenzol: $C_6H_4\begin{cases}CO.C_6H_4.CH_3\\ CO.C_6H_4.CH_3.\end{cases}$

Zu einer ätherischen Lösung von 5 g Magnesiumspänen in 35 g p-Bromtoluol wurden 14 g Phthalsäureanhydrid nach und nach zugegeben und zuletzt noch ½ Stunde am Rückflußkühler gekocht. Nach Zusatz von Wasser und verdünnter Salzsäure scheidet sich das in Aether schwer lösliche o-di-p-Toluylbenzol sofort ab. Man trennt nun die wässerige Schicht möglichst vollständig ab und saugt das Ditoluylbenzol auf dem Saugtrichter ab; im Filtrat befindet sich das Di-p-Tolylphthalid. Es wird dann aus Alkohol umkrystallisiert und zeigt den Schmp. 190—191°. (Aus 14 g Anhydrid erhält man ca. 1—2 g.)

0,1864 g gaben 0,5740 g CO_2 und 0,1020 g H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{18}O_2$:	Gefunden:
C = 84,08	83,98%
H = 5,73	6,12%

Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institute
der Universität Breslau.

16. Optisch aktive Benzaldehydcyanhydrine.

Von K. Feist.

(Eingegangen den 22. V. 1909.)

I. l-Benzaldehydcyanhydrin.

Das blausäurehaltige Bittermandelöl, das durch Destillation der bitteren Mandeln mit Wasserdämpfen gewonnen wird, besteht aus mehr oder weniger mit Benzaldehyd verunreinigtem r-Benzaldehydcyanhydrin[1]). Der Benzaldehyd ist sekundär durch Spaltung entstanden. Die gleichen Bestandteile sind im Bittermandelwasser enthalten und bedingen seine Wirksamkeit. In einer früheren Abhandlung[2]) habe ich nun gezeigt, daß das razemische Benzaldehydcyanhydrin erst unter diesen Bedingungen, durch Destillation mit Wasserdämpfen gebildet wird, daß aber primär, bei der Spaltung des Amygdalins, das rechtsdrehende Benzaldehydcyanhydrin entsteht.

L. Rosenthaler[3]) hat dann gefunden, daß sich auch Benzaldehyd und Blausäure bei Gegenwart von Emulsin zu d-Benzaldehydcyanhydrin vereinigen. Die katalytische Wirkung des Emulsins kommt durch folgende Gleichung zum Ausdruck:

Benzaldehyd + Cyanwasserstoff + Emulsin $\rightleftarrows$
d-Benzaldehydcyanhydrin + Emulsin.

---

[1]) Ueber das optische Verhalten des natürlichen Bittermandelöls finde ich in der Literatur folgende Angaben:

Gildemeister-Hoffmann, Die ätherischen Oele, 1899: „Das Oel ist optisch inaktiv."

E. Schmidt, Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie, II., 1901: „Es ist optisch inaktiv."

Hager's Handbuch der pharmazeutischen Praxis, Ergänzungsband, 1908: „Bittermandelöl ist entweder inaktiv oder ganz schwach rechtsdrehend, optische Drehung (100 mm-Rohr) bis + 0° 9'."

Woher diese Notiz stammt, habe ich nicht finden können. Das von mir im Jahre 1908 angegebene Drehungsvermögen für bei gewöhnlicher Temperatur gewonnenes Oel ist wesentlich größer.

[2]) Arch. d. Pharm. 246, 206 (1908).

[3]) Arch. d. Pharm. 246, 365 (1908).

Ist die Konzentration des d-Benzaldehydcyanhydrins zu groß, dann muß nach dem Gesetz der Massenwirkung das Emulsin wieder eine teilweise Spaltung in Benzaldehyd und Blausäure bis zum Gleichgewicht herbeiführen. Hiernach erschien es möglich, ein l-Benzaldehydcyanhydrin[1]) zu gewinnen, wenn man die razemische Form in hoher Konzentration der Einwirkung von Emulsin aussetzte, da das Emulsin nur die rechtsdrehende Modifikation zu bilden und zu zersetzen schien. Nach mehreren vergeblichen Versuchen ist dies in der Tat gelungen.

Als Ausgangsmaterial verwendete ich ein künstliches, von Dr. Th. Schuchardt bezogenes Benzaldehydcyanhydrin, das vollkommen inaktiv war und dessen Blausäuregehalt nach Art der Titration des Bittermandelwassers ermittelt wurde. Dazu wurden 2,5405 g mit Alkohol zu 100 ccm aufgefüllt und davon je 40 ccm zur Bestimmung verwandt. Hierbei wurden verbraucht:

1. 32,6 ccm $^n/_{10}$ $AgNO_3$ = 0,1764 g HCN = 17,4% HCN.
2. 32,8 ccm $^n/_{10}$ $AgNO_3$ = 0,1771 g HCN = 17,4% HCN.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_6H_5CH.OH.CN$:
HCN	17,4	17,4	20,3%

Das Bittermandelöl bestand demnach zu 80,8% aus r-Benzaldehydcyanhydrin.

Die ersten Versuche zur Gewinnung der linksdrehenden Form stellte ich unter denselben Bedingungen an, die zur Bildung von d-Benzaldehydcyanhydrin aus den Komponenten geführt hatten.

1. Es wurden 0,5 g Emulsin in Wasser gelöst, 6,6 g r-Benzaldehydcyanhydrin zugegeben und mit Wasser zu 100 g ergänzt. Die Mischung wurde drei Stunden lang bei 18° geschüttelt, darauf das Nitril mit Chloroform aufgenommen, so daß 20 ccm Flüssigkeit entstanden, und die erhaltene Lösung auf ihr optisches Verhalten geprüft. Sie erwies sich jedoch als völlig inaktiv.

2. Der gleiche negative Erfolg war zu verzeichnen, als eine in derselben Weise bereitete Mischung drei Stunden lang bei 30—25° in einer Thermosflasche geschüttelt wurde.

---

[1]) l-Benzaldehydcyanhydrin würde vermutlich auch bei der Spaltung des Sambunigrins entstehen. Bisher hat jedoch, trotz dem liebenswürdigen Entgegenkommen des Herrn Prof. Em. Bourquelot in Paris, dieser Versuch, auf den ich in dieser Zeitschrift (246, 509 [1908]) hinwies, noch nicht ausgeführt werden können, weil die vorhandene Menge Sambunigrin zu klein war.

3. Ein weiterer Versuch wurde nun bei größerer Verdünnung ausgeführt. Es wurden dieselben Mengen Emulsin und r-Benzaldehydcyanhydrin mit 800 g Wasser vier Tage lang unter bisweiligem Umschwenken bei 20° stehen gelassen, darauf mit Aether ausgeschüttelt, der Aether verdunstet und der Rückstand auf sein optisches Verhalten geprüft. Aber auch in diesem Falle war eine Aktivität nicht zu verzeichnen.

Die Versuche 1 und 2 lehren, daß unter diesen Bedingungen wohl die Bildung, aber nicht die Zersetzung von d-Benzaldehydcyanhydrin erfolgt.

Beim dritten Versuche hätte vielleicht auch d-Benzaldehydcyanhydrin gebildet werden können, entstanden aus Benzaldehyd und Blausäure unter dem Einfluß von Emulsin. Da auch dies nicht der Fall war, muß die Reaktion unter diesen Bedingungen vollständig von links nach rechts verlaufen, gemäß der Gleichung:

$$\text{Benzaldehyd} + \text{Blausäure} + \text{Emulsin} = \text{d-Benzaldehydcyanhydrin} + \text{Emulsin}.$$

Durch Wasser wird daher bei dieser Temperatur das Benzaldehydcyanhydrin entgegen der früher von mir geäußerten Ansicht[1]) nicht zerlegt. In den wässerigen Flüssigkeiten war freier Cyanwasserstoff nur in Spuren nachweisbar. Dessen Anwesenheit im frischen Bittermandelwasser ist daher auf die bei der Darstellung herrschende höhere Temperatur zurückzuführen.

Aus dem bisherigen Verhalten ging hervor, daß die Konzentration des d-Benzaldehydcyanhydrins nicht groß genug gewesen war, um durch Emulsin in nachweisbarer Menge zerlegt zu werden. Zur Erhöhung der Konzentration mußte daher die Löslichkeit des Benzaldehydcyanhydrins in Wasser vergrößert werden.

4. 3,3 g r-Benzaldehydcyanhydrin wurden mit 5 g Alkohol gemischt, dazu eine Lösung von 0,25 g Emulsin in 150 g Wasser gegeben und das Ganze 24 Stunden lang bei 18° zeitweilig umgeschwenkt. Darauf wurde mit Aether ausgeschüttelt, der Aether verdunstet und der Rückstand auf sein optisches Verhalten geprüft. In der Tat war jetzt eine ganz geringe Linksdrehung zu beobachten.

Um festzustellen, ob die Spaltung bei höherer Temperatur weiter gehen und die Ausbeute an l-Benzaldehydcyanhydrin sich vergrößern lassen würde, führte ich einen fünften und sechsten Versuch bei 40° und bei 60° aus. In beiden Fällen war jedoch keine Aktivität eingetreten.

[1]) Arch. d. Pharm. 246, 206 (1908).

Eine Vergrößerung des Alkoholgehaltes erwies sich nicht als zweckmäßig, weil dadurch die Löslichkeit des Emulsins herabgesetzt wird. Ebenso war ein Zusatz von Zinkoxyd, um den freiwerdenden Cyanwasserstoff als Zinkcyanid zu binden und das Gleichgewicht dadurch zu stören, nicht vorteilhaft. Offenbar wirkte das Zinkoxyd bereits auf das Cyanhydrin zersetzend ein, da sich reichliche Mengen von Cyanzink gebildet hatten. Dagegen erwies sich das Entfernen des entstandenen Cyanwasserstoffes mit Hilfe eines Luftstromes als zweckmäßig. Ich führte daher einen siebenten Versuch in der Weise aus, daß ich 6,6 g r-Benzaldehydcyanhydrin mit 10 g Alkohol mischte, eine Lösung von 0,5 g Emulsin in 300 g Wasser hinzugab und, unter bisweiligem Umschütteln, 48 Stunden lang bei 20° einen Luftstrom hindurchsaugte. Darauf wurde mit Aether ausgeschüttelt und der Aether verdunstet. Der Rückstand betrug 5,6 g. Dieser wurde wieder mit Aether zu 10 ccm aufgefüllt und im 1 dcm-Rohr auf sein Drehungsvermögen geprüft. Es betrug α —1.4°. Durch teilweise Beseitigung des Cyanwasserstoffs war also das Gleichgewicht in der Weise verschoben worden, daß folgende Gleichung bis zu einem gewissen Grade realisiert worden war:

d + l-Benzaldehydcyanhydrin + Emulsin = l-Benzaldehydcyanhydrin + Benzaldehyd + Cyanwasserstoff + Emulsin.

d-Benzaldehydcyanhydrin hatte beim Erhitzen mit Salzsäure eine l-Mandelsäure geliefert; es war daher anzunehmen, daß sich l-Benzaldehydcyanhydrin in eine d-Mandelsäure überführen lassen würde.

Zur Prüfung auf die Richtigkeit dieser Vermutung verwendete ich 2 ccm der ätherischen Lösung = 1,12 g und erhielt daraus 0,4 g Mandelsäure, die, zu 10 ccm in Wasser gelöst, im 1 dcm-Rohre eine Ablenkung von α + 0,5° ergaben. Es war also tatsächlich aus dem l-Benzaldehydcyanhydrin eine d-Mandelsäure entstanden.

Die zur größten Ausbeute an d-Benzaldehydcyanhydrin führende Temperatur und Zeit muß auch zu dessen Spaltung am geeignetsten sein, nur handelt es sich hier noch darum, das Gleichgewicht durch Beseitigung eines der Spaltungsprodukte, oder noch besser beider, zu stören. Jedenfalls wird sich auf diese Weise noch ein reineres l-Benzaldehydcyanhydrin gewinnen lassen.

Die Möglichkeit der Darstellung reinerer, optisch aktiver Benzaldehydcyanhydrine ist ferner noch von ihrer Beständigkeit abhängig. Ich[1]) hatte früher angenommen, daß Wasser bereits

[1]) Arch. d. Pharm. 246, 208 (1908).

eine teilweise Spaltung und Razemisierung des d-Benzaldehydcyanhydrins herbeiführe, weil beim Erhitzen mit Salzsäure nicht die theoretische Menge, sondern eine mit razemischer stark verunreinigte l-Mandelsäure entsteht. Wie ich indessen jetzt gefunden habe, wirkt Wasser bei gewöhnlicher Temperatur kaum cyanwasserstoffabspaltend. Dies lehrt auch das Verhalten des Bittermandelwassers, dessen Gehalt an freier Blausäure bald auf ein Minimum zurückgeht. Es mußte daher nun noch festgestellt werden, ob das Drehungsvermögen der Benzaldehydcyanhydrine beständig ist und ob es durch Wasser beeinflußt wird.

2. d-Benzaldehydcyanhydrin.

Zur Beantwortung dieser Fragen suchte ich ein möglichst reines, optisch aktives Benzaldehydcyanhydrin darzustellen und ging dazu vom Amygdalin aus. Gleichzeitig verfolgte ich die Amygdalinspaltung quantitativ und suchte in Verbindung damit einen weiteren Beweis für die primäre Bildung von d-Benzaldehydcyanhydrin aus Amygdalin zu erbringen. Zu dem Zwecke ließ ich unter den gleichen Bedingungen, unter Zusatz der bei der Spaltung von Amygdalin entstehenden Menge Glucose, d-Benzaldehydcyanhydrin aus Benzaldehyd und Blausäure in Parallelversuchen sich bilden.

Erster Versuch. 12 g Amygdalin und 0,25 g Emulsin, in 150 ccm Wasser gelöst, wurden zwei Stunden lang bei 18° geschüttelt, das Bittermandelöl mit Chloroform aufgenommen, zu 27 ccm aufgefüllt und das Drehungsvermögen im 1 dcm-Rohre bestimmt. Es betrug: $\alpha + 0{,}7^0$.

In derselben Weise wurden 2,5 g Benzaldehyd, 9,6 ccm einer 6,65% HCN, 8,8 g Glucose, 0,25 g Emulsin und 141 ccm Wasser behandelt. Das Drehungsvermögen betrug hier nur $\alpha + 0{,}45^0$.

Einen zweiten Parallelversuch stellte ich bei 0° an und erhielt hier allerdings in beiden Fällen die gleiche Ablenkung: $\alpha + 0.2^0$.

Ein dritter Doppelversuch wurde bei 30—25° unter dreistündigem Schütteln in der Thermosflasche ausgeführt. Amygdalin lieferte $\alpha + 0{,}55^0$, Benzaldehyd und Blausäure nur eine ganz geringe Rechtsdrehung.

Ein vierter Parallelversuch wurde bei 20° und zweistündigem Schütteln in der Weise ausgeführt, daß der Verdunstungsrückstand der ätherischen Ausschüttelung mit Chloroform zu 10 ccm aufgefüllt und im 1 dcm-Rohre auf sein Drehungsvermögen geprüft wurde. Es betrug beim Amygdalin $\alpha + 3{,}3^0$, beim Benzaldehyd + Cyanwasserstoff $\alpha + 1{,}3^0$.

1. 2 Stunden bei 18°, 27 ccm Flüssigkeit, 1 dcm-Rohr, Amygdalin $\alpha + 0{,}7°$, Benzaldehyd + Blausäure $\alpha + 0{,}45°$.

2. 2 Stunden bei 0°, 27 ccm Flüssigkeit, 1 dcm-Rohr, Amygdalin $\alpha + 0{,}2°$, Benzaldehyd + Blausäure $\alpha + 0{,}2°$.

3. 3 Stunden bei 30—25°, 27 ccm Flüssigkeit, 1 dcm-Rohr, Amygdalin $\alpha + 0{,}55°$, Benzaldehyd + Blausäure Spur rechts.

4. 2 Stunden bei 20°, 10 ccm Flüssigkeit, 1 dcm-Rohr, Amygdalin $\alpha + 3{,}3°$, Benzaldehyd + Blausäure $\alpha + 1{,}3°$.

Würde d-Benzaldehydcyanhydrin erst sekundär aus Benzaldehyd und Blausäure gebildet werden, so hätte in beiden Fällen die gleiche Menge entstehen müssen, vielleicht sogar aus Amygdalin eine geringere Menge, weil dies erst in Benzaldehyd und Cyanwasserstoff gespalten werden müßte. Die Versuche lehren das Gegenteil. Allerdings ist noch die Erklärung möglich, daß Benzaldehyd und Cyanwasserstoff bei der Amygdalinspaltung im naszierenden Zustande heftiger aufeinander einwirken.

Aus den Versuchen geht ferner hervor, daß das Bildungsoptimum für d-Benzaldehydcyanhydrin aus Amygdalin bei etwa 20° liegt. Bei 0° ist die Reaktionsgeschwindigkeit so stark herabgesetzt, daß in beiden Fällen (Versuch 3) die gleiche Drehung beobachtet wurde.

Zur quantitativen Feststellung des Verlaufs der Amygdalinspaltung überließ ich eine Lösung von 12 g Amygdalin und 0.25 g Emulsin in 150 ccm Wasser 12 Stunden lang bei 20° sich selbst, schüttelte sie darauf mit Aether aus und wog den Verdunstungsrückstand. Er betrug 3,10 g. Die Theorie verlangt 3,124 g. Die Spaltung des Amygdalins verläuft daher unter diesen Bedingungen geradezu quantitativ.

Zur Prüfung der Frage, ob d-Benzaldehydcyanhydrin bei der Aufbewahrung oder unter dem Einfluß von Wasser sich zu der razemischen Form umlagert, stellte ich unter den zuletzt genannten Bedingungen größere Mengen dar. Die durch frisch bereitetes d-Benzaldehydcyanhydrin im 1 dcm-Rohre hervorgerufene Ablenkung betrug, bei einer Temperatur von 16°, $\alpha + 14°$. Nach 20 Tagen war die Drehung noch unverändert geblieben. Nach längerer Zeit soll sie von neuem bestimmt werden.

Um den Einfluß des Wassers auf das Drehungsvermögen festzustellen, wurden 2 g des d-Benzaldehydcyanhydrins mit Aether zu 10 ccm aufgefüllt und die Ablenkung im 1 dcm-Rohre bestimmt. Sie betrug: $\alpha + 2°$. Darauf wurde der Aether verdunstet, der Rückstand acht Tage lang bei 15—20° unter bisweiligem Umschwenken der Einwirkung von 100 ccm Wasser ausgesetzt und das Cyan-

hydrin durch Ausschütteln mit Aether wiedergewonnen. Die auf 10 ccm gebrachte ätherische Lösung lieferte im 1 dcm-Rohre nur noch eine Ablenkung von $\alpha + 0{,}5^0$.

Hiernach ist das d-Benzaldehydcyanhydrin in reiner Form beständiger, als ich früher angenommen hatte. In wässeriger Lösung tritt dagegen allmählich Razemisation ein, denn auch hier war keine Spur von Cyanwasserstoff in dem Wasser nachweisbar.

Das spezifische Drehungsvermögen hatte ich in meiner ersten Publikation aus dem Drehungsvermögen der l-Mandelsäure, die bei der Nitrilverseifung neben r-Mandelsäure entstanden war, berechnet. Nach den jetzt gemachten Erfahrungen hat aber das d-Benzaldehydcyanhydrin ziemlich rein vorgelegen, und erst bei der Ueberführung in Mandelsäure ist teilweise Razemisation eingetreten.

Das razemische Benzaldehydcyanhydrin hat in Form des Bittermandelwassers arzneiliche Anwendung gefunden, es ist nun wohl möglich, daß die optisch aktiven Benzaldehydcyanhydrine eine abweichende pharmakodynamische Wirkung besitzen. Die Prüfung dieser Frage hat Herr Prof. Dr. Biberfeld-Breslau in liebenswürdiger Weise übernommen. Ueber das Resultat werde ich später in diesem Archiv berichten.

Zusammenfassung:

1. Aus r-Benzaldehydcyanhydrin läßt sich mit Hilfe von Emulsin ein l-Benzaldehydcyanhydrin gewinnen.

2. Für die primäre Entstehung von d-Benzaldehydcyanhydrin aus Amygdalin unter dem Einfluß von Emulsin ist ein weiterer Beweis erbracht worden.

3. Die Bildung von d-Benzaldehydcyanhydrin aus Amygdalin verläuft quantitativ.

4. Das spezifische Drehungsvermögen des d-Benzaldehydcyanhydrins ist in der ersten Publikation[1]) zu hoch angegeben worden, es beträgt wahrscheinlich nur etwa $+ 14{,}0^0$.

5. Bei gewöhnlicher Temperatur ist Autorazemisation des d-Benzaldehydcyanhydrins nicht festzustellen.

6. Wasser bewirkt bereits bei Zimmertemperatur allmähliche Razemisation des d-Benzaldehydcyanhydrins, eine Spaltung in Benzaldehyd und Cyanwasserstoff ist dagegen nicht nachweisbar.

[1]) Arch. d. Pharm. 246, 206 (1908).

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

220. Notiz über das Aconitin.

Von Ernst Schmidt.

Eine medizinale Intoxikation, welche durch Verwechselung von deutschem und englischem Aconitin verursacht worden war, bildete die Veranlassung, daß ich im Jahre 1882 im Universitäts-Laboratorium zu Halle die Untersuchung des Aconitins aufnahm, um die in der damaligen Zeit noch recht lückenhaften Kenntnisse dieser arzneilich angewendeten Base zu erweitern und ihre Beziehungen zu dem durch besondere Giftigkeit ausgezeichneten Pseudoaconitin zu ermitteln. Zur Orientierung auf diesem schwierigen Arbeitsgebiete hatte ich damals die krystallisierbaren Alkaloide aus je 25 kg der Knollen von *Aconitum Napellus* und von *Aconitum ferox*, deren Identität zuvor einwandfrei sichergestellt worden war, nach dem in meinem Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie angegebenen Verfahren im reinen Zustande isoliert. Ich hatte auch die als Aconitin und als Pseudoaconitin bezeichneten Basen analysiert und damit auch bereits einige Versuche zur hydrolytischen Spaltung derselben ausgeführt.

Diese ziemlich mühsamen und zeitraubenden Arbeiten erlitten jedoch im Jahre 1884 durch meine Uebersiedelung nach Marburg eine Unterbrechung und konnten dieselben zunächst auch nicht, wie es in meiner Absicht lag, fortgesetzt werden, da das kostbare Untersuchungsmaterial leider bei dem Umzuge abhanden kam.

Als ich dann im Jahre 1885 anfing, mir neues Untersuchungsmaterial für diese Zwecke darzustellen, erschien eine größere Arbeit von K. F. Mandelin, welche die Aconitinfrage nach der chemischen und pharmakologischen Seite eingehend behandelte. Letzterer reihte sich alsbald eine den gleichen Gegenstand betreffende Untersuchung von A. Jürgens (1886), sowie später die ausgedehnten Arbeiten von W. R. Dunstan und seinen Mitarbeitern, von A. Ehrenberg und C. Purfürst, von M. Freund und P. Beck und von noch manchen anderen Autoren[1]) in einem

[1]) Ueber die umfangreiche Aconitin-Literatur s. H. Schulze, dieses Archiv 1906, 136.

solchen Umfange an, daß eine Fortsetzung meiner früheren Aconitinstudien zunächst überflüssig erschien. Aus den genannten, das Aconitin betreffenden Arbeiten ging zunächst hervor, mit welchen Schwierigkeiten die experimentelle Untersuchung dieser hochmolekularen Base verknüpft ist. Hieraus schien auch weiter die Tatsache, wenigstens zum Teil, eine Erklärung zu finden, daß jene Untersuchungen nur nach gewisser Richtung hin aufklärend für die Chemie des Aconitins wirkten. So war u. a. von A. Ehrenberg und C. Purfürst, sowie später von M. Freund und P. Beck ermittelt, daß das Molekül des Aconitins vier Methoxylgruppen: $O.CH_3$, enthält. Ferner war durch die Arbeiten von W. R. Dunstan und seinen Schülern und besonders durch die Forschungen von M. Freund und P. Beck die wichtige Tatsache sichergestellt, daß das Aconitin als Acetyl-Benzoyl-Aconin angesprochen werden muß, da es bei der Hydrolyse in Essigsäure, Benzoesäure und Aconin zerfällt. Dagegen standen sich bis vor wenigen Jahren für das Aconitin immer noch zwei Formeln schroff gegenüber, welche gerade von den Forschern aufgestellt worden waren, die sich am eingehendsten mit dieser Base und ihren Abkömmlingen beschäftigt hatten.

Während nach W. R. Dunstan und seinen Mitarbeitern die Zusammensetzung des Aconitins durch die Formel $C_{33}H_{45}NO_{12}$ zum Ausdruck kommt, erteilten M. Freund und P. Beck dieser Base die Formel $C_{34}H_{45}NO_{11}$ oder $C_{34}H_{47}NO_{11}$.

Zur Aufklärung dieser und mancher anderer Widersprüche, welche trotz der vorliegenden zahlreichen Untersuchungen über das Aconitin immer noch obwalteten, habe ich daher im Jahre 1894 Herrn Dr. Heinrich Schulze veranlaßt, meine früheren Arbeiten auf diesem Gebiete wieder aufzunehmen. Diese, mit großem Geschick und besonderer Sorgfalt durchgeführten Untersuchungen haben einwandfrei ergeben, daß von den genannten Formeln nur die von M. Freund und P. Beck aufgestellten für das Aconitin in Frage kommen können. Ob jedoch für diese Base die Formel $C_{34}H_{45}NO_{11}$ oder $C_{34}H_{47}NO_{11}$ die richtige ist, ist bei der hohen Molekulargröße derselben auf analytischem Wege schwer zu entscheiden. Die zahlreichen analytischen Daten, welche die Arbeit von Herrn Dr. H. Schulze enthält, scheinen mir jedoch mehr auf die Formel $C_{33}H_{47}NO_{11}$, als auf den Ausdruck $C_{33}H_{45}NO_{11}$ hinzuweisen.

An die Arbeit von H. Schulze über das Aconitin der Knollen von *Aconitum Napellus* haben sich hier dann weitere Untersuchungen auf dem Gebiete der Aconitumbasen von Herrn

Dr. K. Makoshi angeschlossen. Dieselben erstreckten sich auf die Alkaloide der japanischen Aconitknollen, über deren chemische Natur ähnliche Widersprüche obwalten, wie dies bis vor kurzem bei dem Aconitin der Knollen von Aconitum Napellus der Fall war. Es sind diese Untersuchungen mit einwandfreiem Ausgangsmaterial ausgeführt worden, welches Herr Professor Shimoyama die Güte gehabt hat, direkt in Japan für Herrn Makoshi einsammeln zu lassen. Hierdurch konnte festgestellt werden, daß das in den Aconitknollen von Hondo, den Knollen von *Aconitum Fischeri* (Var.), enthaltene krystallisierbare Alkaloid identisch ist mit dem im Handel befindlichen Japaconitin. Weiter konnte ermittelt werden, daß dieses Japaconitin verschieden ist, sowohl von dem Aconitin aus *Aconitum Napellus*, als auch von dem Jesaconitin der Aconitknollen von Hokkaido, einer Aconitart, die von *Aconitum Fischeri* Reich abstammt.

Den im nachstehenden niedergelegten Untersuchungen des Herrn Dr. K. Makoshi möchte ich einige, das Aconitin und das Japaconitin betreffende krystallographische Notizen, welche Herr Privatdozent Dr. A. Schwantke-Marburg die Güte hatte, mir zur Verfügung zu stellen, sowie einige kleine Beobachtungen aus älterer und neuerer Zeit vorausschicken.

I. Aconitin aus Aconitum Napellus.

Das seinerzeit von mir aus den Knollen von *Aconitum Napellus* dargestellte und in bescheidenem Umfange untersuchte Aconitin konnte durch wiederholte Umkrystallisation aus Methylalkohol leicht in farblosen wohlausgebildeten Krystallen erhalten werden, deren Schmelzpunkt ich damals bei 195—196° ermittelte. Die Analyse dieses Aconitins ergab im Jahre 1883 folgende Werte:

1. 0,2038 g lieferten 0,472 g CO_2 und 0,130 g H_2O.
2. 0,2017 g lieferten 0,468 g CO_2 und 0,129 g H_2O.
3. 0,190 g lieferten 0,4385 g CO_2 und 0,123 g H_2O.

	Gefunden:		
	1.	2.	3.
C	63,16	63,27	62,94
H	7,09	7,11	7,19

Diese Daten stehen im Einklang mit denen, welche H. Schulze (l. c.) bei der erneuten Untersuchung des Aconitins 1904 hier ermittelte. H. Schulze fand im Mittel von 10 Analysen C 63,05; H 7,22%. M. Freund und P. Beck fanden 1894/95 für das Aconitin im Mittel von 13 Analysen C 63,6; H 7,5%.

Es mögen hier zunächst, im Einverständnis mit Herrn Prof. Dr. H. Schulze, und zwar zur Ergänzung seiner früheren Untersuchungen, noch einige, das Aconitin und seine Derivate betreffende krystallographische Notizen Aufnahme finden, welche Herr Privatdozent Dr. A. Schwantke die Güte hatte, mir zur Verfügung zu stellen. Die bezüglichen Präparate sind seinerzeit von Herrn H. Schulze hier dargestellt und in ihren Eigenschaften bereits eingehend beschrieben worden[1]).

Krystallographische Beobachtungen an dem Aconitin und seinen Derivaten.

Von A. Schwantke und K. Schwantke[2]).

1. Aconitin (Fig. 1).

Das Aconitin der Knollen von *Aconitum Napellus* ist bereits früher von A. E. Tutton[3]) auf Veranlassung von W. A. Dunstan, sowie von H. Traube[4]) auf Veranlassung von M. Freund und P. Beck krystallographisch untersucht worden. Die nachstehende Notiz bezieht sich auf ein Aconitin, welches Herr H. Schulze 1904 aus Aconitknollen dargestellt und bereits früher (l. c.) in dieser Zeitschrift beschrieben hat.

Krystallsystem: Rhombisch.

Achsenverhältnis: $a:b:c = 0{,}54492:1:0{,}38917$.

Beobachtete Formen:

a $\{100\}$, p $\{110\}$, n $\{120\}$, b $\{010\}$, m $\{101\}$, o $\{121\}$.

Die von K. Schwantke gemessenen Krystalle stimmen vollkommen mit den von Tutton beschriebenen überein. Da

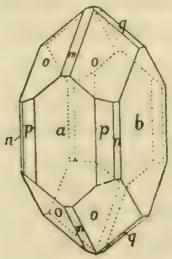


Fig. 1.

[1]) Dieses Archiv 1906, 165 u. f.
[2]) Inauguraldissertation, Marburg 1909.
[3]) Journ. of the chem. Soc. 59, 288—290.
[4]) Ber. d. chem. Ges. 27, 720—733.

die von K. Schwantke berechneten Werte zum Teil auch besser mit den von Tutton gewonnenen übereinstimmen, so dürfte sein Achsenverhältnis das genauere sein.

Die Winkeltabelle ist bereits von H. Schulze (l. c.) mitgeteilt.

2. Aconitinhydrobromid (Fig. 2).

Krystallsystem: Rhombisch.

Achsenverhältnis: a : b : c = 0,86455 : 1 : 1,3095.

Beobachtete Formen: a {100}, c {001}, k {102}, o {111}.

	Gemessen:	Berechnet:	Anzahl der Messungen:	Grenzen:
a : o = (100) : (111) =	47° 25′	—	85	46° 19′—48° 5′
o : o = (111) : (1$\bar{1}$1) =	71° 38′	—	26	76° 56′—72° 26′
c : o = (001) : (111) =	63° 20′	63° 27½′	35	61° 19′—64° 34′
a : k = (100) : (102) =	52° 36′	52° 52′	6	51° 48′—53° 24′
o : k = (111) : (102) =	39° 45′	40° 7′	6	39° 22′—40° 38′

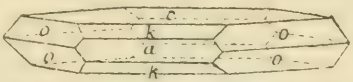


Fig. 2.

3. Aconitinhydrochlorid.

Krystallsystem: Rhombisch.

Achsenverhältnis: a : b : c = 0,87488 : 1 : 1,3040.

Beobachtete Formen: a {100}, c {001}, k {102}, o {111}.

Figur siehe Fig. 2 des isomorphen Aconitinhydrobromids. Die Fläche k {102} war hier häufiger und besser zu beobachten als beim Aconitinhydrobromid.

	Gemessen:	Berechnet:	Anzahl der Messungen:	Grenzen:
a : o = (100) : (111) =	47° 47½′	—	79	47° 5′—48° 27′
o : o = (111) : (1$\bar{1}$1) =	72° 0′	—	46	71° 0′—77° 48′
c : o = (001) : (111) =	62° 58½′	63° 12½′	39	62° 12′—63° 57′
a : k = (102) : (100) =	53° 2′	53° 18′	22	52° 19′—53° 55′
o : k = (111) : (102) =	39° 58′	40° 17′	28	39° 38′—40° 55′

4. Methylpikraconitin (Fig. 3).

Krystallsystem: Rhombisch.

Achsenverhältnis: a : b : c = 0,99572 : 1 : 1,31416.

Beobachtete Formen: b {010}, m {101}, n {011}, k {210}.

		Gemessen:	Berechnet:	Anzahl der Messungen:	Grenzen:
b:k = (010):(210)	=	63° 32′	—	65	62° 13′—64° 49′
m:k = (101):(210)	=	44° 29′	—	64	43° 56′—45° 7′
m:n = (101):(011)	=	68° 20′	68° 33′	54	67° 53′—69° 32′
n:k = (011):(210)	=	69° 26′	69° 14′	50	68° 18′—70° 4′
m:m = (101):(10$\bar{1}$)	=	74° 15′	74° 18′	20	73° 24′—75° 10′
n:n = (011):(01$\bar{1}$)	=	74° 27′	74° 32′	8	73° 31′—75° 72′

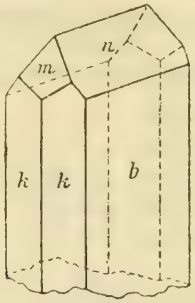


Fig. 3.

5. Aethylpikraconitin (Fig. 4).

Krystallsystem: Rhombisch.

Achsenverhältnis: a:b:c = 0,97952:1:1,2700.

Beobachtete Formen: b {010}, m {101}, n {011}, l {110}.

		Gemessen:	Berechnet:	Anzahl der Messungen:	Grenzen:
m:m = (101):(101)	=	75° 17′	—	36	74° 44′—75° 46′
m:n = (101):(011)	=	67° 48′	—	78	67° 14′—68° 34′
n:n = (011):(01$\bar{1}$)	=	76° 23½′	76° 26′	18	76° 6′—77° 4′
m:l = (101):(110)	=	55° 30′	55° 33′	30	54° 49′—55° 43′
n:l = (011):(110)	=	56° 35′	56° 39′	31	56° 5′—57° 1′
l:b = (110):(010)	=	45° 39′	45° 35½′	11	45° 17′—46° 3′

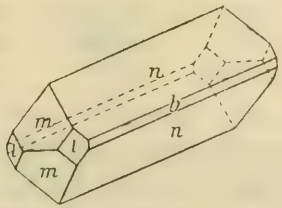


Fig. 4.

6. Aconinhydrochlorid (Fig. 5).

Krystallsystem: Monoklin hemimorph.

Achsenverhältnis: $a:b:c = 0{,}63461:1:1{,}0374$; $\beta = 90^0$.

Beobachtete Formen: a $\{100\}$, b $\{010\}$, m $\{10\bar{1}\}$, n $\{101\}$, k $\{110\}$, o $\{111\}$; außerdem in besonderen Fällen: α $\{230\}$, ω $\{233\}$.

	Gemessen:	Berechnet:	Anzahl der Messungen:	Grenzen:
$a:n = (100):(101) =$	$32^0\,25'$	—	15	$32^0\,5'$—$33^0\,0'$
$n:m = (101):(10\bar{1}) =$	$64^0\,48'$	$64^0\,50'$	26	$64^0\,2'$—$65^0\,36'$
$n:o = (101):(111) =$	$27^0\,19'$	—	28	$26^0\,52'$—$28^0\,12'$
$a:o = (100):(111) =$	$41^0\,51'$	$41^0\,24'$	10	$40^0\,33'$—$42^0\,42'$
$m:o = (10\bar{1}):(111) =$	$67^0\,48'$	$67^0\,46'$	15	$67^0\,2'$—$68^0\,29'$
$b:k = (010):(110) =$	$57^0\,28'$	$58^0\,33'$	11	$56^0\,32'$—$56^0\,39'$
$o:k = (111):(110) =$	$28^0\,5'$	$28^0\,26'$	4	$27^0\,20'$—$28^0\,51'$

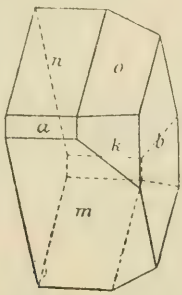


Fig. 5.

Auffallenderweise zeigen auch die optischen Verhältnisse ebensowenig eine Abweichung von der rhombischen Symmetrie wie die Winkel; die monokline Aufstellung mußte aber gewählt werden, weil die Flächenverteilung (Fig. 5), die mit absoluter Regelmäßigkeit an der großen Mehrzahl der Krystalle auftrat, mit einer hemiedrischen Klasse des rhombischen Systems nicht vereinbar ist.

Nur wenige Krystalle zeigten eine hiervon ganz abweichende rhombisch tetraedrische oder vollkommen holoedrische Ausbildung. Diese Krystalle sind als Ergänzungszwillinge aufzufassen. An ihnen treten noch die Flächen α $\{230\}$ und ω $\{233\}$ auf, in denen sich ein offenbares Bestreben zeigt, eine Flächenlage mit drei gleichen Achsen a=b=c zu erreichen, also Anpassungserscheinungen, wie sie auch in anderen Fällen (z. B. bei den Feldspäten) mit Zwillingsbildung verbunden sind. Gleichzeitig zeigen sich dann auch

Schwankungen in den übrigen Winkelwerten, wie aus der Tabelle im Original, S. 42—43, zu ersehen ist.

II. Pseudoaconitin aus Aconitum ferox.

Während es mir seinerzeit ohne Schwierigkeit gelang, das Aconitin der Knollen von *Aconitum Napellus* direkt durch Krystallisation aus Methylalkohol in wohlausgebildeten Rhomboedern zu erhalten, bedurfte es bei dem Pseudoaconitin zunächst der Ueberführung desselben in das Nitrat und der sorgfältigen Reinigung dieses Salzes durch wiederholtes Umkrystallisieren, ehe die daraus wieder abgeschiedene freie Base Neigung zur Krystallisation zeigte. Auch der bei der Reindarstellung des Aconitins mit sehr gutem Erfolg angewendete Methylalkohol ließ bei der Krystallisation des Pseudoaconitins anfänglich im Stich, indem neben kleinen Mengen von farblosen Nadeln, große Quantitäten amorpher Massen zur Abscheidung gelangten. Erst unter Anwendung von verdünntem Methylalkohol und sehr langsamen Verdunsten der betreffenden Lösungen gelang es schließlich das Pseudoaconitin in der gewünschten Reinheit zu erhalten. Die auf diese Weise gewonnenen farblosen Nadeln schmolzen bei 201—202°. Die Analyse dieser Base lieferte (1884) folgende Werte:

1. 0,197 g ergaben 0,453 g CO_2 und 0,129 g H_2O.
2. 0,203 g ergaben 0,468 g CO_2 und 0,130 g H_2O.

	Gefunden:	
	1.	2.
C	62,81	62,87
H	7,27	7,11

Bei der Analyse eines von E. Merck bezogenen, bei 212° bezw. bei 210—211° schmelzenden Pseudoaconitins[1]) fanden M. Freund und R. Niederhofheim[2]) später folgende Daten:

C	62,88	62,99	63,01
H	7,13	7,47	7,51

W. R. Dunstan und F. H. Carr[3]) ermittelten in einem selbst dargestellten, aus einem Gemisch von Chloroform, Aether und Petroleumäther krystallisierten, bei 201° schmelzenden Pseudoaconitin:

C	62,29	62,96
H	7,20	6,37

(Forts. folgt.)

[1]) Vgl. nachstehende Abhandlung von K. Makoshi.

[2]) Ber. d. chem. Ges. 1896, 854.

[3]) Journ. of the chem. Soc. 71 (1897) 354; vorl. Mitteil. Chem. Centr.-Bl. 1905, II., 534.

Chemische Fabrik auf Actien
(vorm. E. Schering)
Berlin N., Müllerstr. 170/171.

Schering's medizinische Spezialpräparate:

Antistreptokokkenserum Dr. Aronson	Diphtherieserum (500- u. 1000-fach)	Phenokoll
Argentamin	Empyroform	Piperazin
Adorin	Euphthalmin	Salokoll
Beta-Eucain hydrochl. u. lactic.	Exodin	Sublamin
Celloidin	Formalin	Tonol (Glyzerophosphate)
Chinotropin	Formalinpastillen	Trikresol
Chloralamid	Glutol	Urotropin
	Laevulose	Neu-Urotropin
	Medinal	Valisan

Ferner empfehlen wir unsere

sonstigen pharmazeutischen Präparate

in bekannter zuverlässiger Reinheit, insbesondere:

Aether puriss. pro narcosi Ph. G. IV
Borsäure in Kryst., Pulver und Schuppen, Borax, Brechweinstein, Brompräparate, Borneol, Bornylacetat
Calcium carbonic. praecip. (extra leicht)
Chloral-Chloroform, Chloralhydrat „Liebreich", Cocain
Gallussäure, Glyzerin in allen Konzentrationen
Jod, Jodoform, Jodkalium, Jodnatrium, Isoborneol, Isobornylacetat
Kampfer synthet., chem. rein, Karbolsäure, Kaliumpermanganat
Milchsäure
Paraldehyd, Phenylum salicylic., Ph. G. IV (Salol)
Salizylsäure, Salizylsaures Natron, Salizylsäure-Streupulver
Tannin
Wismut-Präparate

sowie unsere

photographischen Chemikalien

in anerkannt vorzüglicher Reinheit, insbesondere die photographischen Entwickler Adurol, Citol, Satrapol, Glycin, Hydrochinon, Pyrogallol, ferner Schering's Tonfixiersalz und saures Fixiersalz, Anthion (Fixiersalz-Zerstörer).

Sapolentum Hydrarg. Görner

zur farblosen Quecksilber-Schmierkur

ist in Gelatinekapseln dispensierte 33 1/3 % Quecksilbersalbe, löst sich in Wasser.

Preis für 1 Schachtel mit je 10 Kapseln: à 3 gr. = 1.50, à 4 gr. = 1.75, à 5 gr. = 2 M., wie ungt. ciner. in Papier.

Zu beziehen durch alle Großhandlungen oder direkt von

Görner, Hofapotheker
Berlin W., Ansbacherstr. 8.

Die geehrten Leser werden gebeten, bei Bestellungen auf die Anzeigen unserer Zeitschrift Bezug nehmen zu wollen.

Prof. Dr. Soxhlet's

Nährpräparate:

Nährzucker u. verbess. Liebigsuppe in Pulverform in Dosen von 1/2 kg Inhalt zu **Mk. 1.50.**

Nährzucker-Kakao in Dosen von 1/2 kg Inhalt zu **Mk. 1.80.**

Eisen-Nährzucker mit 0,7 % Ferrum glycerin-phosphoric. die Dose von 1/2 kg Inhalt **Mk. 1.80.**

Eisen-Nährzucker-Kakao mit 10 % Ferrum oxydat. saccharat. sol. Ph. IV. die Dose von 1/2 kg Inh. **Mk. 2.—.**

Leicht verdauliche Eisenpräparate.

Den H. H. Aerzten Literatur und Proben kosten- und spesenfrei.

Nährmittelfabrik München, G. m. b. H. in Pasing bei München.

VERLAG VON FERDINAND ENKE IN STUTTGART.

Soeben erschienen:

B. Fischer's Lehrbuch der Chemie für Pharmazeuten.

Mit besonderer Berücksichtigung der Vorbereitung zur pharmazeutischen Vorprüfung. **Sechste neubearbeitete Auflage** von Prof. Dr. Georg Frerichs. Mit 125 Textabbildungen. gr. 8°. 1909. geh. M. 14.40; in Leinwand geb. M. 17.—.

Jahrbuch der organischen Chemie.

Bearbeitet von Prof. Dr. Jul. Schmidt. **III. Jahrgang: Die Forschungsergebnisse und Fortschritte im Jahre 1908.** gr. 8°. 1909. geh. M. 13.—; in Leinw. geb. M. 14.20.

Diesem Heft liegt ein Prospekt der Firma G. Rüdenberg jun., Hannover, betr. photographische Apparate, und eine Beilage der Firma B. G. Teubner, Leipzig, betr. das Werk „Die Chemische Industrie", bei.

Druck von Denter & Nicolas, Berlin C., Neue Friedrichstrasse 43.

ARCHIV

DER

PHARMAZIE

herausgegeben

vom

Deutschen Apotheker-Verein

unter Redaktion von

E. Schmidt und **H. Beckurts.**

Band 247. Heft 4.

BERLIN.
Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.
1909.

Ausgegeben den 31. Juli 1909.

INHALT.

Seite

E. Schmidt, Notiz über das Aconitin (Schluß) 241

K. Makoshi, Ueber das Aconitin der japanischen Aconitknollen 243

D. H. Wester, Studien über das Chitin 282

E. Deußen, Ueber die quantitative Bestimmung des Kampfers im offizinellen Kampferspiritus 307

H. Emde, Kohlenstoffdoppelbindung und Kohlenstoffstickstoffbindung 314

Eingegangene Beiträge.

H. Emde und **M. Franke,** Ueber Styrylaminverbindungen.

H. Emde, Ueber methylierte Benzylamine.

Derselbe, Verhalten einiger quaternärer Ammoniumbasen gegen nascierenden Wasserstoff.

E. Richter, Zur Kenntnis des Möhrenöls, des ätherischen Oeles der Früchte von Daucus Carota.

O. A. Oesterle und **G. Riat,** Zur Kenntnis des Aloe-Emodins.

H. Matthes und **H. Serger,** Ueber Extractum Tanaceti.

(Geschlossen den 24. VII. 1909.)

Diese Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften (in der Regel monatlich einmal) in einem jährlichen Umfange von 40 bis 50 Bogen. Ladenpreis für den Jahrgang Mk. 12,—.

Alle Beiträge für das „Archiv“ sind an die

Archiv-Redaktion

Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. *E. Schmidt* in Marburg (Hessen) oder Herrn Geh. Med.-Rat Professor Dr. *H. Beckurts* in Braunschweig, alle die Anzeigen u. s. w., überhaupt die Archiv-Verwaltung und den Wohnungswechsel betreffenden Mitteilungen an den

Deutschen Apotheker-Verein

Berlin C. 2, Neue Friedrichstr. 43

einzusenden.

Anzeigen.

1/1 Seite zum Preise von M 50.—; 1/2 Seite zum Preise von M 30.—; 1/4 Seite zum Preise von M 20.—; 1/8 Seite zum Preise von M 10.—. Die Grundschrift ist Petit. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — 5000 — M 10.—. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv“ entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

III. Japaconitin aus Aconitum Fischeri (Var.)

Das Japaconitin ist, wie bereits erwähnt, in der jüngsten Zeit von Herrn Dr. K. Makoshi aus authentischen Hondoknollen hier dargestellt und mit dem Japaconitin von E. Merck identifiziert worden. Da die Untersuchungen des Herrn K. Makoshi weiter lehrten, daß das Japaconitin durchaus verschieden von dem Aconitin der Knollen von *Aconitum Napellus* ist, habe ich mich bei dieser Gelegenheit bemüht, dieses Alkaloid für krystallographische Zwecke in gut ausgebildeter Form zu erhalten.

Obschon das Japaconitin dem Aconitin in der Krystallisationsfähigkeit wenig nachsteht, so scheidet es sich doch meist nur in sehr dünnen Einzelkryställchen aus, und zwar anscheinend in derselben Beschaffenheit, wie diese Base seinerzeit von W. R. Dunstan und H. M. Read Herrn J. Pope[1]) zur krystallographischen Bestimmung übermittelt wurden.

In kompakteren, glasglänzenden Einzelkrystallen resultierte das Japaconitin beim langsamen Verdunsten einer Lösung desselben in einem Gemisch von Chloroform und Aceton zu etwa gleichen Teilen, jedoch erwiesen sich diese Krystalle zum Teil als chlorhaltig. Krystalle von der gleichen äußeren Beschaffenheit wurden jedoch in chemischer Reinheit durch langsames Verdunsten einer Lösung des Japaconitins in Alkohol von 90% erhalten. Dieselben schmolzen bei 197° (unkorrig.).

Herr Privatdozent Dr. A. Schwantke hatte die Güte letzteres Japaconitin einer krystallographischen Prüfung zu unterziehen und hierdurch von neuem die Verschiedenheit dieses Alkaloids von dem Aconitin zu bestätigen. Es ist bemerkenswert, daß die Formen, in denen das Japaconitin als freie Base zur Abscheidung gelangt, durchaus verschieden sind von denen des Aconitins, wogegen in den beiderseitigen Hydrochloriden und Hydrobromiden eine große Aehnlichkeit obwaltet (s. nachstehende Arbeit von K. Makoshi).

Es sei mir gestattet, Herrn Dr. A. Schwantke auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für die Bereitwilligkeit, mit welcher er, im Verein mit Herrn Dr. K. Schwantke, die Aconitinuntersuchungen förderte, welche in den letzten Jahren hier zur Ausführung gelangten.

[1]) Journ. of the chem. Soc. 77.

Die Krystallform des Japaconitins.

Von Arthur Schwantke.

Die kleinen Kryställchen (die größten etwa 3 mm lang und 1 mm breit, die Mehrzahl noch erheblich kleiner) zeigen lebhaften Glanz und gut spiegelnde Flächen. Die Prismenzone zeigt rhombischen Querschnitt, ein Prisma von ca. $77\frac{3}{4}^0$ mit Abstumpfung der spitzen Kante durch die Längsfläche; an Ausdehnung überwiegt bald eine der Prismenflächen, bald die Längsfläche; am freien Ende werden die Krystalle ungefähr senkrecht zur Prismenachse von einer Endfläche begrenzt.

Die gemessenen Werte für die Prismenwinkel schwanken zwischen $77^0\,31'$ und $77^0\,59'$, einmal wurde auch (mit befriedigenden Signalen) $77^0\,15'$ gemessen. Als Mittel aller Werte ergibt sich $77^0\,40'$, indessen bleibt der genaue Wert aus sogleich zu besprechenden Gründen unsicher. Die Abstumpfung der scharfen Kante ist gerade, die erhaltenen Werte schwanken zwischen $50^0\,45'$ und $51^0\,28'$, die Werte liegen innerhalb der Grenzen, die durch unvollkommene Signale und Abweichungen der Flächen von ihrer theoretischen Lage bedingt sind. Als Mittel ergibt sich $51^0\,09\frac{1}{2}'$, entsprechend einem Prismenwinkel von $77^0\,41'$.

Auffallend ist das Verhalten der Krystalle bei der Messung der Winkel der Flächen der Prismenzone zur Endfläche. Der Winkel ist niemals genau ein rechter, die Krystalle wären danach keinesfalls rhombisch, aber auch der Winkel der Längsfläche zur Basis ist niemals 90^0, was im monoklinen System der Fall sein muß. Es zeigt sich aber bei der Messung zur Basis, daß die Flächen der Prismenzone zum Teil je zwei scharfe aber bis 1^0 voneinander abstehende Signale geben, und daß auch bei je einheitlichen Signalen zwei parallele Flächen bis über 2^0 von der Parallelstellung abweichen. Die erhaltenen Winkel zur Basis (die zwischen $87^0\,51'$ und $91^0\,41'$ schwanken) sind deshalb zur Ermittelung genauerer Werte nicht zu verwenden.

Eine Erklärung findet dieses Verhalten vielleicht in dem Umstande, daß die Krystalle eine Teilbarkeit nach der Basis besitzen, die wohl auf Gleitflächennatur (ähnlich wie beim Cyanit) und nicht auf Spaltbarkeit beruhen dürfte. Bei dem Abbrechen der Spitze, durch das eine ebenflächige Trennung nach der Basis bewirkt wird, wird auch die Flächenbeschaffenheit der Prismenflächen geändert, wie aus der ganz abweichenden Beschaffenheit der Signale nach dem Abbrechen hervorgeht.

Die Auslöschung erfolgt im parallelen polarisierten Lichte auf den Prismenflächen schief zur Prismenkante, senkrecht zur

stumpfen Kante gesehen, wie es scheint, gerade, was dem monoklinen System entspräche. Im konvergenten Lichte war bei einem Krystall senkrecht zur Längsfläche ein gutes zweiachsiges Interferenzbild zu beobachten mit größerem Achsenwinkel als es von J. Pope angegeben wird, die Achsenebene liegt der Prismenkante parallel, wäre also die Querfläche. Auffallend ist aber, daß im parallelen Licht die Längsfläche mehrfach keine vollkommene Auslöschung, sondern Interferenzfarben zeigte; das könnte auf eine Zwillingsbildung vielleicht trikliner Individuen hinweisen.

Die vorliegenden Krystalle sind ohne Zweifel identisch mit den von J. Pope (Journ. Chem. Soc. Transact. 1900, Vol. LXXVII, Part. I., 49) gemessenen. Mit den Krystallen von Aconitin (vergl. K. Schwantke, Zeitschr. f. Kryst. XLVI, 1909, 102 ff.) stimmen die vorliegenden Krystalle in keiner Weise überein, wie schon J. Pope konstatiert hat. Demgegenüber erscheint es sehr auffallend, daß die Messungen an dem von Makoshi dargestellten Chlor- und Bromwasserstoffsalz des Japaconitins eine scheinbare Uebereinstimmung mit den von K. Schwantke an den entsprechenden Aconitinsalzen erhaltenen Winkeln ergeben haben. Es wäre von Interesse, diese Verhältnisse einmal an besserem Material zu prüfen.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

221. Ueber das Aconitin der japanischen Aconitknollen.

Von Dr. K. Makoshi aus Osaka (Japan).

(Eingegangen den 15. IV. 1908.)

Die Alkaloide der japanischen Aconitknollen haben innerhalb der letzten 30 Jahre wiederholt den Gegenstand chemischer und pharmakologischer Untersuchungen gebildet, ohne daß hierdurch die Japaconitinfrage gelöst worden wäre.

Die ersten Angaben über das Aconitin einer japanischen Aconitumart rühren von Paul und Kingzett[1]) her, welche

[1]) Pharm. Journ. et Transact. 1877, 172.

es 1877 daraus in ähnlicher Weise isolierten, wie es von Wright und Luff[1]) für das echte Aconitin aus *Aconitum Napellus* geschehen war. Dieser Base, welche eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Wright'schen Pseudoaconitin zeigen sollte, wurde die Formel $C_{29}H_{43}NO_9$ zugeschrieben, wogegen Wright und Luff dem echten Aconitin die Formel $C_{33}H_{43}NO_{12}$ zuerteilten.

1879 wurde das Studium des japanischen Aconitins, und zwar aus derselben Species, welche bereits von Paul und Kingzett untersucht worden war, durch Wright und Luff[2]) wieder aufgenommen. Diese Forscher bestätigten zwar die Angaben von Paul und Kingzett der Verschiedenheit des japanischen Aconitins von den Aconitinen anderen Ursprungs, jedoch erteilten sie demselben die Formel $C_{66}H_{88}N_2O_{21}$. Wright und Luff erachteten es ferner für wahrscheinlich, daß es sich bei dem japanischen Aconitin um ein Anhydroderivat einer Base $C_{33}H_{47}NO_{12}$ handle. Durch hydrolytische Spaltung gelang es das japanische Aconitin in Benzoesäure und in eine, dem Aconin ähnliche Base, im Sinne der Gleichung:

$$C_{66}H_{88}N_2O_{21} + 3\,H_2O = 2\,C_7H_6O_2 + 2\,C_{26}H_{41}NO_{10}$$

zu zerlegen. Durch Einwirkung von Benzoesäureanhydrid sollte jene Spaltbase, ebenso wie das Japaconitin selbst, in ein amorphes Tetrabenzoylderivat: $C_{26}H_{39}NO_7(C_7H_5O_2)_4$, verwandelt werden.

Auch die Untersuchungen von Wright und Menke[3]), welche ebenfalls 1879 zur Ausführung gelangten, führten für das Japaconitin zu der Formel $C_{66}H_{88}N_2O_{21}$, obschon hierbei zur Isolierung dieser Base eine ganz besondere Sorgfalt angewendet wurde.

Sehr bemerkenswert sind die Resultate der physiologischen Versuche, welche Langgaard[4]) 1880 über ein krystallisierbares Alkaloid anstellte, das aus einer japanischen, als Kusauzu bezeichneten Aconitknolle isoliert worden war. Langgaard beschreibt diese Aconitknolle in folgender Weise:

Es sind kleine, rübenförmige, sich allmählich verjüngende, meist spitz auslaufende, selten stumpfendigende, häufig im oberen Teile etwas platt gedrückte, schwach gekrümmte Knollen von graubrauner Farbe. Diese Knollen sind meist stark längs- und querrunzlig, selten glatt, häufig mit Stengelresten und mit Narben

[1]) Journ. of the chem. Soc. 1877.
[2]) Ibidem 1879, 387.
[3]) Ibidem 1879.
[4]) Virchow's Archiv, B. 79.

abgeschnittener Nebenwurzeln versehen und von Würmern zerfressen. Dieselben sind 1,5—3,5 cm lang, im größten Querdurchmesser 0,8—1,5 cm breit und 0,7—1,5 g schwer. Der Querschnitt ist gelblich weiß oder rein weiß, mehlig, bei wenigen Exemplaren hornartig und dann von schmutzig grauer Farbe. Die Rinde, $^1/_4$—$^1/_3$ des Durchmessers, wird von dem Mark durch einen dunkleren, selten rundlichen, meist an einzelnen Stellen etwas sternartig ausgezogenen Cambiumring getrennt. Beim Pulvern stäuben die Knollen; der Staub reizt heftig zum Niesen und verursacht Brennen an Nase und Lippen, dem nachher ein Gefühl von Dumpfheit folgt.

Ueber die Wirkung des aus jenen Knollen gewonnenen Alkaloids macht Langgaard folgende Angaben:

1. Das aus den Kusauzaknollen isolierte, krystallisierbare Alkaloid ist eines der stärksten Gifte, welches Aconitin und Pseudoaconitin an Giftigkeit übertrifft. 2. Es besitzt stark örtlich reizende Eigenschaften. 3. Beim Frosch hebt es die willkürlichen Bewegungen auf, setzt die Sensibilität herab und vernichtet die Reflexerregbarkeit und Leistungsfähigkeit des Rückenmarks. 4. Es reizt und lähmt hierauf die intramuskulären Nervenendigungen, während die quer gestreifte Muskulatur noch ihre Erregbarkeit behält. 5. Es ist ein exquisites Herzgift und tötet durch Lähmung des Herzmuskels. Vorher werden jedoch die Vagusendigungen im Herzen zuerst gereizt und dann gelähmt. Beim Kaninchen scheint der Lähmung dieses Zentrums eine Reizung vorherzugehen. 6. Die Erscheinungen am Respirationsapparat sind zentraler Natur. 7. Beim Kaninchen fehlen die beim Frosch zu beobachtenden Lähmungserscheinungen, oder sind nur schwach angedeutet, wahrscheinlich weil diese Tiere zu schnell an einer Herzlähmung zugrunde gehen.

An obige pharmakologischen Untersuchungen reihen sich die 1883 publizierten vergleichenden Studien von Harnack und Mennicke[1]) über die Wirksamkeit verschiedener Aconitinpräparate an, in welchen ebenfalls auf die starke Giftigkeit des Japaconitins hingewiesen wird.

Eine Lösung der Aconitinfrage durch vergleichende chemische und pharmakologische Untersuchung der verschiedenen Aconitinpräparate ist dann 1885 durch Mandelin[2]) versucht worden. Auf Grund dieser Studien gibt Mandelin an, daß das Japaconitin bezw. das Japaconitin-Merck mit dem Aconitin

[1]) Dissertation, Halle a. S. 1883.
[2]) Dieses Archiv 1885, 162.

aus *Aconitum Napellus* identisch ist. Da dieser Forscher jedoch kein sicheres Kriterium für die Authentität des von ihm untersuchten Alkaloids hatte, so vermochte er auch nicht die von früheren Autoren behaupteten Unterschiede zwischen Japaconitin und Aconitin direkt in Abrede zu stellen. Immerhin hielt Mandelin die Annahme früherer Forscher, das Japaconitin sei ein besonderes Alkaloid, auf Grund seiner Untersuchungen für unwahrscheinlich. Dieser Annahme stimmten auch Lubbe[1]) und Freund[2]) zu, wogegen H. Schulze[3]) dieselbe bezweifelt.

Lubbe verwendete für seine Untersuchungen ebenfalls die Kusauzuknollen. Nach den eingehenden pharmakognostischen Darlegungen dieses Autors ist es sehr wahrscheinlich, daß das von Paul und Kingzett, sowie von Wright und Luff untersuchte Japaconitin ebenfalls dieser Aconitumart entstammt, einer Pflanze, die nach Langgaard als *Aconitum Fischeri* Reich. anzusprechen ist.

Die Ausbeute an reinem Japaconitin, welche Lubbe aus jenen Knollen erzielte, betrug 0,07%. Paul und Kingzett isolierten davon 0,05%, Wright und Luff dagegen 0,08%. Das von Lubbe dargestellte Japaconitin schmolz bei 183—184° (korrig.). Das direkt aus den Knollen gewonnene Alkaloid stimmte im Schmelzpunkt und in seiner Krystallform mit der aus den daraus dargestellten Salzen regenerierten Base überein.

Sonderbarerweise konnte Lubbe bei einer 3%igen alkoholischen Lösung des freien Japaconitins eine Ablenkung des polarisierten Lichtstrahles nicht beobachten, wogegen er für das Hydrochlorid eine Ablenkung von $[\alpha]_D = -34{,}46°$ konstatierte. Die Zusammensetzung des Japaconitins brachte Lubbe durch die Formel $C_{33}H_{41}NO_{12}$ zum Ausdruck, und zwar betrachtet er dasselbe als identisch mit dem Aconitin.

Nach der pharmakologischen Prüfung gehört auch nach Lubbe das Alkaloid der Kusauzuknollen, das Japaconitin, zu den stärksten Giften, da es nur von Schlangen- und Spinnengift an Wirksamkeit übertroffen wird. Trotz dieser starken Giftwirkung soll das Japaconitin dabei chemisch nicht verändert werden, so daß seine Wirkung als eine Kontaktwirkung erscheint. Seine Wirkung erstreckt sich auf das Gehirn (Respirationszentrum, Pupillenzentrum, Herzzentrum, Vaguszentrum, Krampfzentrum),

---

[1]) Dissertation, Dorpat 1890.
[2]) Ber. d. chem. Ges. 1894, 720.
[3]) Dieses Archiv 1906.

das Herz, sowie auf die Enden gewisser Nerven (Vagus, sensible Nerven etc.). Bei größeren Dosen tötet es auch die Muskulatur (quergestreifte) und die Nervenstämme ab. Der Abtötung der Nervenenden der sensiblen Nerven geht auf den Schleimhäuten ein Reizungsstadium voraus, woher sich das prickelnde und brennende Gefühl, welches schon eine Lösung (1 : 1000) auf der Zunge hervorbringt, erklärt.

Freund und Beck (l. c.) gelangten bei ihren Untersuchungen über Aconitine verschiedenen Ursprungs bezw. des Japaconitins zu einer ähnlichen Ansicht, wie Mandelin und Lubbe (l. c.).

Nach den Untersuchungen von Dunstan und Read[1]), welche 1900 zur Publikation gelangten, ist das Japaconitin dagegen durchaus verschieden von dem Aconitin. Die zu diesen Untersuchungen verwendeten Aconitknollen waren von E. M. Holmes als Kusauzuknollen identifiziert worden, bestanden somit aus demselben Materiale, welches Paul und Kingzett, sowie Wright und Luff (l. c.) für die gleichen Zwecke verwendeten.

Das von Dunstan und Read isolierte Japaconitin bildete farblose, zu Rosetten vereinigte Krystalle, welche bei 195—196° schmolzen. Für das aus dem Hydrobromid regenerierte Japaconitin ergab sich der Schmp. 204,5° (korrig.). Das freie Japaconitin erwies sich als rechtsdrehend: in Chloroformlösung $[\alpha]_D = +20{,}26°$, in alkoholischer Lösung $[\alpha]_D = +23{,}6°$. Als Hydrochlorid ist das Japaconitin linksdrehend: $[\alpha]_D = -23{,}8°$.

Auch krystallographisch erwies sich das Japaconitin nach Pope[2]) als verschieden von dem Aconitin[3]) und dem Pseudoaconitin[4]). Die Zusammensetzung dieser Base entspricht der Formel $C_{34}H_{49}NO_{11}$.

Durch Hydrolyse konnten Dunstan und Read das Japaconitin in Japaconin: $C_{25}H_{43}NO_9$, Benzoesäure und Essigsäure zerlegen. Am Schluß ihrer auch nach anderer Richtung noch ausgedehnten Untersuchungen betonen die beiden Forscher, daß das Japaconitin in seinen Eigenschaften und in seiner Konstitution sowohl von den Angaben von Wright und Luff, als auch von denen von Mandelin, Lubbe, Freund und Beck abweiche.

Betrachtet man die Resultate, zu welchen die verschiedenen Bearbeiter des Japaconitins gelangt sind, so läßt sich die Ursache

[1]) Journ. of the chem. Soc. 77, 45.
[2]) Ibidem 77, 49 (1900).
[3]) Ibidem 59, 288 (1891).
[4]) Ibidem 71, 352 (1897).

der großen Abweichungen in denselben ohne weiteres nicht erklären. Man könnte zunächst an die Möglichkeit denken, daß den verschiedenen Beobachtern verschiedenartige Ausgangsmaterialien vorgelegen hätten, jedoch dürfte dies nach den in der bezüglichen Literatur vorliegenden Angaben wohl ausgeschlossen sein.

Es gibt allerdings in Japan verschiedene Aconitumarten, von denen jedoch nur zwei Sorten: Kusauzu und Shirakawabushi, besonders früher als Arzneimittel Anwendung fanden und auch heute noch sich im Handel finden. Kusauzu und Shirakawabushi stammen jedoch von derselben Mutterpflanze ab, welche nach Savatier[1]) mit *Aconitum Fischeri* Reich. identisch sein soll, nach Miyabe[2]) dagegen eine Varietät desselben ist. Diese Aconitvarietät kommt in Hondo (irrtümlicherweise von Ausländern Nippon genannt; Nippon ist der Name des ganzen Kaiserreiches), einer Halbinsel von Japan vor.

Der Unterschied zwischen Kusauzu und Shirakawabushi besteht nur darin, daß Kusauzu sich aus einem Gemisch von Mutter- und Tochterknollen, Shirakawabushi sich dagegen ausschließlich aus Mutterknollen, die durch Einsalzen wesentlich in ihrer Giftigkeit abgeschwächt sind, zusammensetzt.

Außer den oben genannten Aconitumarten kommt noch Katsuyamabushi in Betracht, deren Abstammung ich nicht mit Sicherheit angeben kann, die jedoch ohne Zweifel eine ungiftige Aconitumart als Stammpflanze hat. Langgaard[3]) hielt es für wahrscheinlich, daß Katsuyamabushi durch irgend eine Zubereitung unwirksam gemacht ist. Diese Aconitart enthält nur ein bitterschmeckendes, ungiftiges, amorphes Alkaloid, welches früher von japanischen Aerzten als Ersatz für andere Aconitpräparate bezw. andere Aconitknollen angewendet wurde.

Nimmt man an, daß die Kusauzuknollen, welche den früheren Beobachtern zur Darstellung des Japaconitins dienten, durch irgend welche Verwechselung nicht Kusauzu, sondern Shirakawabushi gewesen sind, so ist es doch unwahrscheinlich, daß letztere durch die Mazeration mit Kochsalzlösung eine so vollständige Umwandlung ihrer Bestandteile erlitten haben sollten. Eine Verwechselung von Kusauzu mit Katsuyama-

[1]) Ennumeratio Plantarum, B. 1 (1875).
[2]) Mitteilung von Prof. Shimoyama.
[3]) Dieses Archiv 1881, 174.

bushi ist wohl ausgeschlossen, da letztere keine krystallisierbare Base enthält.

Es ist allerdings noch eine Möglichkeit vorhanden, die jedoch auch nicht gerade sehr wahrscheinlich ist. Es kommt nämlich im japanischen Handel noch eine Sorte von Aconitknollen vor, welche Daibushi genannt wird. Es sind dies Knollen, die von China im eingesalzenen Zustande eingeführt werden, die sich jedoch durch ihre äußere Beschaffenheit schon von anderen unterscheiden. Als Stammpflanze dieser Aconitknollen wird *Aconitum chinense*[1]) bezeichnet. Diese Aconitknolle ist ein sehr geschätztes Arzneimittel, welches besonders früher bei den japanischen Aerzten eine hervorragende Rolle spielte. Von diesen Knollen kostete früher das Stück 1,40—1,60 Mark und jetzt noch 20—30 Pfennig. Schon wegen dieses hohen Preises ist eine Verwechselung der Daibushi mit Kusauzu unwahrscheinlich.

Noch eine Art von Aconitknollen möchte ich erwähnen, welche in China und auch in Hakaido oder Jeso, einer nördlichen Insel von Japan, vorkommt, die japanisch Kusauzu, chinesisch Tsaú-wú-tú bezeichnet wird. Diese Aconitart dient jedoch nicht als Arzneimittel, sondern wird nur als Pfeilgift benützt und findet sich nicht im Handel[2]).

Aus den dargelegten Gründen ist eine wirkliche Verschiedenheit in der Abstammung der japanischen Aconitknollen, welche den früheren Autoren als Untersuchungsmaterial dienten, sehr unwahrscheinlich. Worin ist aber dann der Grund der sehr voneinander abweichenden Resultate zu suchen, welche bisher in der Literatur über das Japaconitin vorliegen?

Zunächst scheint es mir bei der leichten Zersetzlichkeit der Aconitumbasen nicht ausgeschlossen zu sein, daß die früheren Autoren, trotz der Identität des angewendeten Ausgangsmaterials, schon durch die Verschiedenartigkeit der Darstellung und der Reinigung des isolierten Alkaloids zu abweichenden Resultaten gelangen konnten. Schon die Angaben, welche die verschiedenen Autoren über den Schmelzpunkt des Japaconitins und des Aconitins machen, scheint diese Vermutung in gewissem Umfange zu bestätigen:

---

[1]) Honso-Komuku, B. 17.

[2]) Nach Hanbury stammen die chinesischen Tsaú-Wú-Tú-Knollen, ebenso wie die Kusauzuknollen von Hondo von *Aconitum Fischeri* Reich ab (Scince Paper of Hanbury); nach Langgaard ist Kusauzu von Jeso mit Kusauzu von Hondo identisch (dieses Archiv 1881).

Der Schmelzpunkt des Japaconitins liegt nach Wright und Luff bei 184—186°, nach Lubbe bei 183—184°, nach Dunstan und Read bei 204,5° (korrig.); der Schmelzpunkt des Aconitins wurde gefunden von Wright und Luff bei 183 bis 184°, von Lubbe bei 185—186°, von Dunstan bei 188,5°, von Ehrenberg bei 193—194°, von Freund bei 197—198° und von Schulze bei 197—198°.

Da der Schmelzpunkt in einer gewissen Abhängigkeit von der Reinheit der betreffenden Verbindung steht, so kann man aus obigen Angaben wohl schließen, daß das Japaconitin und das Aconitin der älteren Autoren keine einheitlichen bezw. keine chemisch reinen Substanzen waren.

Als ich auf Veranlassung von Herrn Professor Shimoyama mich in Marburg mit der Untersuchung der japanischen Aconitarten, und zwar mit Kusauzu von Hokkaido, anfing zu beschäftigen, habe ich mir auch ein Quantum von Aconitknollen senden lassen, welche von *Aconitum Fischeri* oder nach Miyabe von einer Varietät derselben stammt, die in verschiedenen Gegenden von Hondo wächst und unter der Bezeichnung Kusauzu-Knollen in den Handel kommt. Es geschah dies zunächst, um auf chemischem Wege die schon früher von einer japanischen Autorität vom botanischen Standpunkte aus behauptete Verschiedenheit zwischen den

Kusauzuknollen von Hondo und den
Kusauzuknollen (Bushi) von Hokkaido

festzustellen[1]). Weiter hoffte ich durch diese Untersuchung von authentischem Materiale die zurzeit noch schwebende Japaconitinfrage zu klären. Außerdem habe ich auch das Japaconitin-Merck in den Kreis dieser Untersuchungen gezogen, weil auch diese Base bereits von einigen Autoren als Untersuchungsmaterial verwendet worden war. Es mußte sich hierdurch die Möglichkeit ergeben, dieses Japaconitin mit den von mir selbst dargestellten Alkaloiden zu vergleichen und dasselbe vielleicht mit den Basen der einen oder anderen Aconitumart zu identifizieren.

---

[1]) Nach brieflicher Mitteilung von Herrn Prof. Shimoyama behauptet Herr Professor Miyabe, ein hervorragender Kenner japanischer Pflanzen, daß die Stammpflanze der Bushi-Knollen, die in Hokkaido vorkommen, das richtige *Aconitum Fischeri* Reich ist, daß dagegen die Stammpflanze der Kusauzu-Knollen, die in verschiedenen Provinzen von Hondo wachsen, eine Varietät von *Aconitum Fischeri* ist.

I. Ueber das Aconitin der Bushi-Knollen,

Kusauzuknollen von Hokkaido (Jeso).

Jesaconitin.

Die Untersuchung der Kusauzuknollen von Hokkaido, welche bisher nur wenig studiert sind, erschien besonders aussichtsvoll, da mir das betreffende Material in authentischer Form, dank der Bemühungen von Herrn Professor Shimoyama, aus direkter Quelle zur Verfügung stand. Nicht minder bot der Umstand Interesse, daß diese Knollen den Japanern von früher her durch ihre Benutzung zur Herstellung von Pfeilgift wohl bekannt sind und dieselben daher bisweilen auch jetzt noch zu Intoxikationen Veranlassung geben.

Ehe ich zur Mitteilung der bei diesen Untersuchungen erzielten Resultate übergehe, möchte ich einiges über die Kusauzuknollen von Hokkaido selbst, sowie über das daraus dargestellte Pfeilgift berichten.

In Hokkaido oder Jeso wachsen mindestens 10—15 giftige Pflanzen, unter denen folgende sechs Aconitumarten bekannt sind:

1. Bushi auch Kusauzu oder Torukabuto genannt, *Aconitum Fischeri* Reich. Diese Aconitumart wächst auch in Hondo, jedoch wird behauptet, daß beide Pflanzen morphologisch und anatomisch verschieden seien, was jedoch noch näher festgestellt werden muß.

2. Uzukazura, *Aconitum annatum* Regel, wächst auf dem Berge Nokogiriyana, in Hondo, Sapporo, Hohei in Hokkaido und auch in der Mandschurei. Diese Art unterscheidet sich der „Bushi" dadurch, daß der Blattrand tiefer gefiedert ist als bei letzterer.

3. Tsurutorikabuto, *Aconitum volubile* Pall., wächst in Sapporo. Die Blätter dieser Aconitumart sind noch tiefer gefiedert, als die von Uzukazura. Der Blattstiel ist sehr schmal und lang. Der emporklimmende Stengel bildet Ranken. Die Blüte ist ziemlich klein.

4. Tishimatorikabuto, *Aconitum Kamtschatka* Pall. Diese Art ist im ganzen klein. Ihre Heimat ist Tishima, besonders Karatuto, auch Kamtschatka. Die untere Seite des Blattes ist bisweilen behaart.

5. Hosobanatorikabuto, *Aconitum Napellus* L., wächst in der Umgebung von Soya.

6. Reyinso, *Aconitum lycoctonum* L., var. *Lycoctonum* Tranti und Meyer. Die Heimat dieser Art ist Nunuro, Kamikawa, Zenibako.

Unter den im vorstehenden erwähnten sechs Aconitumarten ist „Bushi" die giftigste. Die Eingeborenen von Hokkaido, Aino genannt, bezeichnen diese Aconitart als Surugu, d. h. giftig. Nicht ohne Interesse ist es, daß verschiedene Urvölker Aconitwurzeln zur Herstellung von Pfeilgift verwenden. Die Eingeborenen von Ostindien benutzten „Bish", die Knollen von *Aconitum ferox*, welche auf dem Himalaya wächst, für die Pfeilgiftbereitung. Auch der japanische Aino hat „Bushi" seit Jahrhunderten hierzu verwendet.

Im Spätherbst, wenn die Trauben reifen, sammelt der Aino in Feld und Wald nur die Tochterknollen der „Bushi", besonders die mit rotem Saft. Die alten Knollen und die mit weißem Saft werden nicht gesammelt. Er wählt mit Vorliebe die Knollen, welche auf einem 4 qm großen Stück Land zu 200—300 Stück in Gruppen wachsen, läßt dagegen die einzeln wachsenden stehen. Er bewahrt dann die Knollen in etwa 1 m langen, aus Schilfgras gefertigten Hülsen, Surugumusa, 3—4 Wochen lang hoch oben über den Ofen zum Trocknen auf. Ein Surugumusa enthält, je nach der Größe der Knollen, 10—15 Stück derselben.

Um die Wirkung der auf diese Weise getrockneten Knollen zu prüfen, legt der Aino ein Stückchen derselben, in Gegenwart seiner ganzen Angehörigen, 5—10 Minuten lang auf die Zunge, da die Sache so gefährlich ist, daß sie tödlich verlaufen kann. Bemerkt er hierbei einen sehr bitteren Geschmack, wird die Zunge narkotisiert und schwillt sie dabei an, so hält er die Knolle für wirksam. Alsdann zerklopft er die Knollen auf Steinen und im Mörser, zerstampft dieselben mit Wasser oder Speichel zu einer breiartigen Masse, die er mit den Samen von Capsicumarten, dem Saft von *Nicotiana Tabacum*, der Wurzel von *Aricaema japonica* Bl., von Jashukka, einer schwarzbraunen Spinne, und von anderen Tieren vermischt und diese Masse zu kleinen Kugeln formt.

Zur weiteren Prüfung der Wirksamkeit dieses Produktes spannt der Aino dann im Gehölz ein Fallennetz, worin er einen mit diesem Gift versehenen Pfeil derartig befestigt, daß derselbe sofort losgeschleudert wird, sobald ihn ein Bär berührt. Die Pfeilspitze ist aus Bambus gefertigt; die innere Seite ist mit einer Rinne versehen, in welche die oben beschriebenen Giftkugeln eingelegt werden. Die Pfeilspitze ist mit einer knöchernen Platte am Stiel des Pfeiles, dessen Länge 0,5 m beträgt, befestigt.

Die Wirkung des Giftes ist eine so starke, daß der Tod bei einem großen Bären nach Verlauf von 1—2 Stunden eintritt. Das Tier wird zunächst von einer Art Tollwut befallen, worauf es dann

Kusauzuknollen. Bushiknollen.

ca. ⅓ der natürlichen Größe.

wieder ruhiger wird, sich von einer Seite auf die andere wälzt und schließlich ermüdet liegen bleibt. Aus dem Maule des Tieres tritt dabei weißer Schaum, die Glieder desselben erstarren allmählich und dann tritt der Tod ein.

Die Benutzung dieses gefährlichen Giftes ist seit einigen Jahrzehnten verboten, da es öfters vorkam, daß sich Menschen damit tödlich verletzten.

Ueber den wirksamen Bestandteil dieser Bushiknollen war man bis vor wenigen Jahren so gut wie gar nicht unterrichtet.

Shimoyama[1]) erhielt aus der Knolle eine amorphe, basische Substanz, die gegen Reagentien sich wie ein Alkaloid verhielt. Da Shimoyama trotz vieler Mühe dieses Alkaloid nicht in den krystallisierten Zustand überführen konnte und auch krystallisierbare Salze desselben nicht darzustellen vermochte, so nahm er an, daß diese Knollen von ganz anderer Abstammung sein müßten, als die Kusauzuknollen von Hondo, eine Annahme, welche mit der von Miyabe vom botanischen Standpunkte aus begründeten im Einklang steht. Shimoyama hat die Untersuchungen über die Bestandteile dieser Knollen nicht weiter fortgesetzt und dieselbe mir gütigst überlassen.

Bezüglich der Beschaffenheit der von mir verarbeiteten Bushi- und Kusauzuknollen dürfte zunächst die nachstehende Notiz von Interesse sein.

Herr G. Bredemann, Assistent des botanischen Instituts in Marburg hatte die Güte mir folgende Mitteilung über die botanischen Unterschiede der Bushiknollen und der Kusauzuknollen zu machen:

Die Stammpflanzen der vorliegenden Aconitknollen waren mangels geeigneten Herbarmaterials nicht festzustellen. Die als „Bushi" bezeichneten Knollen von einer in Jeso wachsenden Aconitumart unterscheiden sich von den Kusauzuknollen, einer in Hondo wachsenden Aconitumart, wesentlich durch Form und Größe (siehe Abbildung: oben die Bushiknollen, unten die Kusauzuknollen; beide ca. $^1/_3$ der natürlichen Größe).

Die vorliegenden Bushiknollen sind durchschnittlich kleiner, als die Kusauzuknollen: sie besitzen eine schlanke, rübenförmige Gestalt, die Außenfläche ist glatt, Nebenwurzeln fehlen fast ganz; meist waren Mutter- und Tochterknollen von einander getrennt.

---

[1]) Dieses Archiv 1881, 267.

Die Kusauzuknollen sind durchweg größer als die Bushiknollen, meist von gedrungener Gestalt und mit zahlreichen kürzeren oder längeren und dicken Nebenwurzeln besetzt; die Außenfläche ist mehr gerunzelt als die der Bushiknollen; meist hingen Mutter- und Tochterknollen noch zusammen. Beide sind von schwarzbrauner Farbe.

Die anatomischen Verhältnisse beider Knollen, Bushi und Kusauzu, stimmen genau mit denen überein, die Arthur Meyer[1]) für die größeren „japanischen Aconitknollen" (von Meyer kurz als „große Kusauzu" bezeichnet) beschreibt; es sei auf diese Beschreibung daher hier nur verwiesen.

Ein Unterschied in dem anatomischen Bau der vorliegenden Bushi- und Kusauzuknollen besteht darin, daß sich in der Außenrinde der Bushiknollen viele Sklerenchymelemente finden, während die Kusauzuknollen keine enthalten. Auch Meyer beobachtete in den von ihm untersuchten „kleineren japanischen Aconitknollen Kusauzu" in der primären Rinde Sklerenchym, bei den „größeren" fehlt bei ihm eine diesbezügliche Angabe.

Langgaard[2]) bildet umgekehrt bei den Kusauzuknollen Sklerenchymelemente in der Außenrinde ab, während seine Abbildungen der Querschnitte der Daibushiknollen dort kein Sklerenchym zeigen.

Es würde sich nun lohnen, die anatomischen Fragen nochmals genau zu untersuchen, wenn botanisch authentisches Material der Stammpflanzen mit den Knollen zu beschaffen wäre.

Aus obiger Darstellung geht aber wenigstens soviel hervor, daß die beiden vorliegenden Knollenarten von verschiedenen Stammpflanzen herrühren.

Zur Beschaffung eines authentischen, in jeder Beziehung einwandfreien Materials für die vorliegenden Untersuchungen hatte Herr Professor Shimoyama im Herbst 1904 direkt Tochterknollen des „Bushi" durch zwei sachkundige Studenten in Hokkaido sammeln lassen. Dieselben wurden nur im Sonnenlicht getrocknet und dann gereinigt. In diesem Zustande gelangten die Knollen nach Marburg, um hier weiter verarbeitet zu werden.

Darstellung.

Die grob gepulverten Knollen wurden in mehrere, am Boden tubulierte Flaschen verteilt, mit Alkohol von 96% übergossen und unter häufigem Umschütteln 10 Tage lang bei gewöhnlicher

[1]) Dieses Archiv 1881, 179.

[2]) Privatmitteilung von Herrn Professor Shimoyama.

Temperatur stehen gelassen. Der alkoholische Auszug, der nach kurzer Zeit eine saure Reaktion annahm, wurde alsdann im Soxhlet'schen Vakuumapparat bei etwa 50 mm Druck zur dünnen Sirupkonsistenz eingeengt und der abdestillierte Alkohol hierauf zur erneuten Extraktion des Knollenpulvers verwendet. Im ganzen wurden die Knollen dreimal, zuletzt unter Zusatz von etwas Weinsäure ausgezogen. Die Ausbeute an Extrakt betrug 25% der angewendeten Knollen.

Das auf diese Weise gewonnene Extrakt besaß einen scharfen Geruch und rief auf der Zunge ein stundenlang anhaltendes, prickelndes Gefühl hervor.

Zur weiteren Verarbeitung wurde das Extrakt mit der dreifachen Menge Wasser vermischt und die Lösung desselben, nach der Abscheidung von Harz und Fett, filtriert. Die so gewonnene klare Flüssigkeit wurde alsdann in der Schüttelmaschine wiederholt mit Petroleumäther zur Entfernung von Harz und Farbstoff ausgeschüttelt. Der Petroleumäther diente hierauf zum Auflösen des direkt durch Verdünnung mit Wasser ausgeschiedenen Harzes und Fettes. Nachdem die wässerige Lösung durch Einleiten eines Luftstromes vom Petroleumäther befreit und alsdann nochmals filtriert worden war, wurde dieselbe mit Sodalösung schwach alkalisch gemacht und 12 Stunden lang in den Eisschrank gestellt. Nach dem Abfiltrieren der hierdurch bewirkten, braun gefärbten Ausscheidung (A) wurde so viel konzentrierte Sodalösung zugefügt, bis kein Niederschlag mehr entstand. Hierdurch schied sich die Hauptmenge der Basen als ein gelblich weißer, anfangs käsiger, nach dem Aufbewahren im Eisschranke pulveriger Niederschlag (B) ab. Letzterer wurde mit der Pumpe abgesogen, mit Wasser ausgewaschen und hierauf zunächst an der Luft und schließlich im Exsikkator über Aetzkalk getrocknet.

Das Filtrat der Fällung (B) wurde alsdann so oft mit Aether (C) ausgeschüttelt, bis hiervon nichts mehr aufgenommen wurde und hierauf in gleicher Weise mit Chloroform (D) behandelt. Die hierdurch erhaltenen Auszüge wurden vorsichtig bis auf ein kleines Volum eingeengt und die Rückstände C und D schließlich im Eisschranke der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Der zum Lösen des ausgeschiedenen Fett- und Harzgemisches benutzte Petroleumäther wurde zur Aufnahme der darin noch enthaltenen Alkaloide wiederholt mit Normal-Salzsäure ausgeschüttelt, die erzielten Lösungen dann etwas eingedampft, hierauf in gleicher Weise, wie die wässerige Extraktlösung mit Soda etc.

behandelt und die einzelnen Fällungen bez. Ausschüttelungen mit den früher erhaltenen A, B, C und D vereinigt.

Da die Fällung (A) noch stark durch Harz und Farbstoff verunreinigt war, so wurde dieselbe nochmals in Normal-Salzsäure gelöst, das Filtrat dann von neuem mit Sodalösung gefällt und der hierdurch erhaltene Niederschlag nach dem [illegible] waschen und Trocknen mit B vereinigt.

Die Gesamtausbeute an Rohalkaloid betrug 0,54% der verarbeiteten Knollen. Zur weiteren Verarbeitung gelangten bisher nur die als B und C bezeichneten Alkaloidanteile, wogegen der in Chloroform lösliche Anteil D noch der weiteren Untersuchung harrt.

Die Produkte B und C wurden zur weiteren Reinigung bei gelinder Wärme in absolutem Aether gelöst, die erzielte Lösung, zur Vermeidung von leicht eintretender Verharzung, sofort filtriert und in flachen Schalen im Eisschrank freiwillig verdunstet. Hierdurch resultierte eine schwach gelblich gefärbte, firnisartige Masse (M). Die zahlreichen Versuche, welche angestellt wurden, um dieses Produkt in den krystallisierten Zustand überzuführen, waren bisher ebensowenig von Erfolg, wie es seinerzeit bei den entsprechenden Untersuchungen von Shimoyama der Fall war.

Da Aconitin, Pseudoaconitin und Japaconitin verhältnismäßig leicht aus Methylalkohol krystallisieren, so wurde ein Teil des Produktes M zunächst mit diesem Lösungsmittel aufgenommen und diese Lösung im Eisschranke und auch bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam freiwillig verdunstet. Der Erfolg war jedoch nicht der gewünschte. Auch ein Zusatz von Aether oder Aceton zu den stark eingeengten Lösungen und darauffolgendes erneutes Verdunstenlassen führte nicht zum Ziel. Das Gleiche war der Fall nach dem Impfen der Lösungen je mit einem Körnchen Aconitin, Japaconitin und Pseudoaconitin.

Da auch die Versuche, die Base aus Alkohol, Alkoholäther, Aether, Aether-Petroleumäther zur Krystallisation zu bringen, nur ein negatives Resultat ergaben, wurde zunächst versucht, ein Salz derselben im krystallisierten Zustande zu gewinnen. Zu diesem Zwecke wurde eine Probe der amorphen Base in Bromwasserstoffsäure von 1% bis zur schwachsauren Reaktion gelöst und diese Lösung der langsamen Verdunstung überlassen. Es verblieb jedoch auch hier nur ein amorphes Hydrobromid als Rückstand, welches auch bei der Behandlung mit verschiedenartigen Lösungsmitteln keine krystallinische Beschaffenheit annahm. Das gleiche Verhalten zeigte ein Gemisch des Acetats mit Bromkalium.

Auch das Hydrochlorid und das Hydrojodid, sowie die Salze organischer Säuren zeigten keine Neigung zur Krystallisation.

Um einen Einblick in die chemische Natur der vorliegenden Base zu gewinnen, habe ich mich bemüht, dieselbe in krystallisierbare Spaltungsprodukte zu zerlegen. Zunächst versuchte ich durch mehrstündiges Kochen mit Wasser die amorphe Base, entsprechend dem Aconitin und dem Pseudoaconitin, durch Abspaltung von Essigsäure, in eine krystallisierbare Pikroverbindung zu verwandeln, jedoch trat hierbei Verharzung in großem Umfange ein. Ein krystallisierbares Produkt konnte dabei nicht erhalten werden.

Ich schritt daher zu einer vollständigen hydrolytischen Spaltung, und zwar benutzte ich hierzu das Verfahren, welches H. Schulze (l. c.) bei dem Aconitin verwendet hatte. Zur Orientierung über den Reaktionsverlauf löste ich zunächst 1 g der Base in wenig Essigsäure, verdünnte die Lösung mit ca. 30 ccm Wasser und erhitzte dann die Flüssigkeit 7 Stunden lang im Autoklaven unter 6—7 Atmosphären Druck. Nach dem Erkalten filtrierte ich die Lösung von einer kleinen Menge harzartiger Substanz ab, fügte 2 ccm Normal-Salzsäure zu, schüttelte sie dann wiederholt mit Aether aus und dampfte sie hierauf zur Sirupkonsistenz ein. Bei der Aufbewahrung erstarrte der Rückstand allmählich krystallinisch, so daß derselbe zwischen Tonplatten abgepreßt werden konnte. Hierbei verblieben kleine, weiße Kryställchen, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser in durchsichtige, glänzende Rhomboeder übergingen, welche nach dem Trocknen bei ca. 97° unscharf, bei 185° schmolzen.

Auch die ätherischen Auszüge des Reaktionsproduktes hinterließen beim Verdunsten krystallinische Produkte. Letztere wurden unter Zusatz von wenig Natronlauge in Wasser gelöst, die Lösung durch Kochen mit etwas Tierkohle entfärbt und nach dem Filtrieren heiß mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Nadeln schmolzen zunächst bei 162°, nach nochmaligem Umkrystallisieren bei 179—180°.

Zur Darstellung größerer Mengen dieser Spaltungsprodukte verteilte ich je 5 g der Base nach Möglichkeit in je 100 ccm Wasser, die sich in einem Porzellanbecher befanden, und erhitzte dann das Gemisch 8—9 Stunden lang im Autoklaven unter einem Druck von 8—9 Atmosphären. Das Reaktionsprodukt wurde hierauf von ausgeschiedenen harzartigen Massen abfiltriert und das Filtrat mit Salzsäure stark angesäuert. Hierdurch schied sich eine

krystallinische, fast weiße Substanz aus, welche nach dem Absaugen, Auswaschen mit Wasser und Trocknen bei 175° schmolz. (Spp. I.)

Das Filtrat von dieser Ausscheidung wurde nebst Waschwasser bei möglichst niedriger Temperatur eingeengt und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Das nach dem Verdunsten des Aethers verbleibende, krystallinische Produkt schmolz bei 97 bis 100°. (Spp. II.)

Die restierende salzsaure Lösung enthielt noch eine kleine Menge einer durch Soda fällbaren amorphen Substanz, welche vielleicht noch aus unverändert gebliebener Base oder einem pikroaconitinähnlichen Zersetzungsprodukte derselben bestand. Letztere Verbindung wurde daher zunächst durch Fällung mit Sodalösung und darauffolgendes Ausschütteln mit Aether entfernt, die restierende Flüssigkeit hierauf mit Salzsäure angesäuert und bei mäßiger Wärme auf ein kleines Volum eingedampft. Die von dem auskrystallisierten Chlornatrium getrennte Lösung wurde dann von neuem mit Natronlauge alkalisiert und wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroformlösungen wurden hierauf mehrere Male mit schwach salzsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt, die Auszüge bei mäßiger Wärme zur dünnen Sirupkonsistenz eingedampft und der Rückstand schließlich der Krystallisation überlassen.

Letzteres Produkt verwandelte sich allmählich, namentlich durch zeitweiliges Reiben der Wandungen des Glasschälchens mit einem Glasstab, in einen Krystallbrei, welcher sich durch Anrühren mit wenig absolutem Alkohol leicht mit der Saugpumpe absaugen und mit absolutem Alkohol auswaschen ließ. Durch Umkrystallisieren aus Wasser ließ sich dieses Produkt dann leicht in farblose, durchsichtige, glänzende Krystalle verwandeln, welche lufttrocken bei 174—175°, bei 100° getrocknet, gegen 190° unscharf schmolzen. (Spp. III.)

Um die hydrolytische Spaltung des Bushiaconitins, Jesaconitins, noch vollständiger zu gestalten, habe ich bei einem Versuch das Gemisch aus Base und Wasser 15 Stunden lang im Autoklaven unter 8 Atmosphären Druck erhitzt und bei einem zweiten Versuche die zu spaltende Base zuvor in wenig Essigsäure gelöst. Das Resultat war bei diesen Versuchen jedoch kein besseres, als bei den vorhergehenden. Auch hier enthielt das Reaktionsprodukt noch eine durch Soda fällbare Substanz, und zwar in noch etwas beträchtlicherer Menge als bei dem früheren Versuche. Ich habe daher die weiteren Spaltungen nur nach dem oben skizzierten Verfahren ausgeführt.

Spaltungsprodukt I. (Spp. I.)

Anissäure.

Das bei 175° schmelzende Spaltungsprodukt, welches aus schwach bräunlich gefärbten Nadeln bestand, wurde zur Reinigung in verdünnter Natronlauge gelöst, diese Lösung wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt und dann von neuem mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Der hierdurch erhaltene weiße, krystallinische Niederschlag wurde abgesogen, mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol heiß umkrystallisiert. Es resultierten hierbei ziemlich lange, bei 181—182° schmelzende Nadeln. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus siedendem Wasser, unter Zusatz von wenig frisch ausgeglühter Tierkohle, erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 182—183°. Durch weiteres Umkrystallisieren trat keine Veränderung des Schmelzpunktes ein. Die über Schwefelsäure getrockneten Krystalle ergaben bei der Analyse folgende Werte:

1. 0,2494 g lieferten 0,5751 g CO_2 und 0,1141 g H_2O.
2. 0,2694 g lieferten 0,6238 g CO_2 und 0,1240 g H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_8H_8O_3$:
C	62,88	63,15	63,16
H	5,12	5,15	5,30

Diese Daten stehen mit der Formel der Anissäure: $C_8H_8O_3$ im Einklang, einer Säure, die nach Oppenheim und Pfaff[1]) bei 184,2° (korrig.) schmilzt. Anissäure der Sammlung des Pharmazeutischen Instituts Marburg schmolz ebenfalls bei 182—183°. Ein Gemisch dieser Anissäure und der fraglichen Säure zeigte keine Schmelzpunkterniedrigung.

Das Silbersalz der fraglichen Säure schied sich auf Zusatz von Silbernitratlösung zur Lösung des neutralen Ammoniumsalzes als ein weißer, käsiger Niederschlag aus. Derselbe löste sich ziemlich schwer in siedendem Wasser und schied sich aus dieser Lösung beim Erkalten in Nadeln aus. Letztere verloren bei 100° nicht an Gewicht.

0,4598 g enthielten 0,1917 g Ag.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_7AgO_3$:
Ag 41,69	41,70

[1]) Ber. d. chem. Ges. 8, 893.

Methoxylbestimmung, nach Zeisel ausgeführt:

1. 0,1700 g lieferten 0,2583 g AgJ.
2. 0,1753 g lieferten 0,2684 g AgJ.

	Gefunden:		Berechnet für $C_6H_4<^{O.CH_3}_{CO.OH}$:
	1.	2.	
$O.CH_3$	20,04	20,19	20,39

Die Rückstände der Methoxylbestimmungen wurden nach dem Verjagen des Jodwasserstoffs und Jods in heißem Wasser gelöst und die Lösung mit etwas frisch geglühter Tierkohle gekocht. Beim Erkalten schieden sich farblose, säulenförmige Krystalle aus, welche bei 210° schmolzen.

0,1744 g verloren bei 100° 0,021 g an Gewicht.

Gefunden:	Berechnet für $C_7H_6O_3 + H_2O$:
H_2O 11,49	11,53

0,1536 g der getrockneten Säure lieferten 0,3437 g CO_2 und 0,0626 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_7H_6O_3$:
C 61,03	60,87
H 4,50	4,30

Zur Darstellung des Silbersalzes der entmethoxylierten Säure wurde ein weiteres Quantum derselben durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure bereitet und in der angegebenen Weise gereinigt.

Das durch Fällung der Lösung des neutralen Ammoniumsalzes mit Silbernitrat erhaltene Silbersalz bildete einen weißen, in kaltem Wasser sehr wenig löslichen Niederschlag, der sich durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser in nadelförmige Krystalle verwandeln ließ. Letztere enthielten ein Molekül Krystallwasser, welches im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure zur Abgabe gelangt.

0,4019 g verloren 0,0276 g an Gewicht.

Gefunden:	Berechnet für $C_7H_5AgO_3 + H_2O$:
H_2O 6,91	6,84

0,3741 g des getrockneten Salzes enthielten 0,1637 g Ag.

Gefunden:	Berechnet für $C_7H_5AgO_3$:
Ag 43,76	44,05

Nach vorliegenden Daten kann es keinem Zweifel unterliegen, daß in dem entmethylierten Spaltungsprodukt I Paraoxybenzoesäure vorlag, womit auch der Schmelzpunkt und die Reaktionen vollständig im Einklang standen. Das Spaltungsprodukt I des Jesaconitins ist hiermit einwandfrei als Anissäure identifiziert.

Spaltungsprodukt II. (Spp. II.)

Benzoesäure.

Zur weiteren Reinigung wurde das Spaltungsprodukt II des Jesaconitins vom Schmp. 98—100° zunächst ebenfalls in wenig verdünnter Natronlauge gelöst und diese Lösung wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt. Der nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschiedene Niederschlag wurde alsdann gesammelt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und dann aus heißem Wasser umkrystallisiert. Auf diese Weise resultierte ein weißes, krystallinisches Pulver, welches bei 105° schmolz. Dasselbe erinnerte in seinem Verhalten an Benzoesäure, zeigte nicht die charakteristische Form und den typischen Schmelzpunkt derselben. Als dieses Produkt jedoch in einer größeren Menge heißen Wassers gelöst und diese Lösung langsam abgekühlt wurde, schieden sich aus derselben zunächst lange Nadeln von Anissäure und nach deren Trennung Krystalle aus, welche schon größere Aehnlichkeit mit der Benzoesäure besaßen. Bei vorsichtiger Sublimation verwandelten sich die letzteren in ein Produkt, welches in Form und Schmelzpunkt, 120—121°, durchaus mit Benzoesäure übereinstimmte.

0,1673 g lieferten 0,4224 g CO_2 und 0,0707 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_7H_6O_2$:
C 68,86	68,85
H 5,13	4,92

Spaltungsprodukt III. (Spp. III.)

Aconin.

Das als weiteres Spaltungsprodukt des Jesaconitins erhaltene Hydrochlorid vom Schmp. 174—175°, schmolz nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 175—176°. Dieses Produkt erinnerte in dem Aeußeren und in dem Schmelzpunkte an Aconinhydrochlorid. Ein Präparat von Aconinhydrochlorid aus Aconitin, welches ich der Freundlichkeit von Herrn Prof. Dr. H. Schulze verdanke, schmolz bei der gleichen Temperatur. Dasselbe war bei einem Gemisch beider Präparate der Fall.

1. 0,5709 g lieferten 0,1424 g AgCl.
2. 0,6313 g lieferten 0,1588 g AgCl.
3. 0,1718 g lieferten 0,3308 g CO_2 und 0,1256 g H_2O.
4. 0,1716 g lieferten 0,3302 g CO_2 und 0,1250 g H_2O.

	Gefunden:			
	1.	2.	3.	4.
C	—	—	52,51	52,48
H	—	—	8,17	8,18
Cl	6,22	6,17	—	—

	Berechnet für $C_{25}H_{41}NO_9$, HCl + 2 H_2O:	Berechnet für $C_{25}H_{39}NO_9$, HCl + 2 H_2O:
C	52,47	52,65
H	8,15	7,78
Cl	6,20	6,22

Bezüglich der Krystallform des analysierten Spaltungsproduktes hatte Herr Privatdozent Dr. A. Schwantke in Marburg die Güte, mir folgendes mitzuteilen:

Die Krystalle von Aconinhydrochlorid aus Jesaconitin gleichen in der Form der Täfelchen ganz den von Karl Schwantke gemessenen Krystallen des analogen Salzes aus deutschem Aconitin. Die Ausbildung der seitlichen Flächen war in allen Krystallen sehr unvollkommen, so daß nur auf Flächenschimmer eingestellt werden konnte. Die gefundenen Winkelwerte entsprechen aber den von Karl Schwantke gemessenen Winkeln.

Es läßt sich daher wohl sagen, daß auch die krystallographische Identität der beiden sich chemisch gleich verhaltenden Substanzen wahrscheinlich ist.

Zur weiteren Identifizierung des vorliegenden Aconins mit der Spaltbase des Aconitins aus *Aconitum Napellus* wurde dasselbe in das Acetylderivat übergeführt. Zu diesem Zwecke wurde das vorliegende Hydrochlorid in überschüssigem Acetylchlorid gelöst, die Lösung im zugeschmolzenen Rohr eine Woche lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und dann über Aetzkalk im Exsikkator verdunstet. Der hierbei verbleibende zähe Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit Soda alkalisch gemacht und mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Die bei der freiwilligen Verdunstung dieser ätherischen Lösung resultierenden Krystalle wurden schließlich aus Alkohol umkrystallisiert.

Das auf diese Weise erhaltene Produkt bildete farblose, bei 231—232° schmelzende Nadeln, die in der Form und in dem Schmelzpunkte mit dem von H. Schulze (l. c.) aus Aconin dargestellten Tetraacetylaconin vollständig übereinstimmten.

Zur Bestimmung der Zahl der eingetretenen Acetylgruppen wurde die vorliegende Verbindung drei Stunden lang mit überschüssiger Normal-Kalilauge am Rückflußkühler im schwachen Sieden erhalten, die Lösung dann nach dem Erkalten mit Phosphorsäure angesäuert und schließlich mit Wasserdämpfen der Destillation unterworfen.

0,2465 g Substanz lieferten ein Destillat, welches 14,7 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge zur Titration (Phenolphthalein als Indikator) erforderte.

0,1482 g Substanz lieferten 0,3206 g CO_2 und 0,1006 g H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{25}H_{37}(C_2H_3O)_4NO_9$:	$C_{35}H_{35}(C_2H_3O)_4O_9$:
C	59,06	59,34	59,52
H	7,59	7,40	7,11
$C_2H_4O_2$	35,78	35,98	36,09

Nach den vorstehenden Beobachtungen kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, daß die vorliegende Acetylverbindung mit dem Tetraacetylaconin identisch ist. Das Spaltungsprodukt III des Jesaconitins ist daher als Aconin anzusprechen, und zwar ist dasselbe identisch mit der Spaltbase des Aconitins aus *Aconitum Napellus*.

Bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxydlösung (30%) läßt sich das Aconin, wie andere tertiäre Basen von bestimmter Bindungsweise des Stickstoffatoms, in ein Oxyd verwandeln, wie das Verhalten des erhaltenen Reaktionsproduktes gegen Jodkaliumlösung und gegen schweflige Säure und Chlorbaryumlösung lehrte. Es gelang mir jedoch nicht dieses Produkt in den krystallisierten Zustand überzuführen.

Da das Aconitin, Pseudoaconitin und Japaconitin bei der hydrolytischen Spaltung auch Essigsäure gibt, so habe ich versucht, diese Säure auch unter den Spaltungsprodukten des Jesaconitins nachzuweisen. Der Inhalt eines Porzellanbechers, in welchem die Spaltung des Jesaconitins im Autoklaven ausgeführt war, wurde zu diesem Zwecke, nach der Filtration, mit Phosphorsäure angesäuert und alsdann der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Es resultierte hierbei ein Destillat von sehr schwach saurer Reaktion. Dasselbe wurde mit Sodalösung schwach alkalisch gemacht und zur Trockne verdampft. In dem Rückstande vermochte ich Essigsäure durch die üblichen qualitativen Reaktionen nicht zum Nachweis zu bringen.

Auch das aus einem Teile des Verdampfungsrückstandes dargestellte Silbersalz zeigte nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser nicht die Formen des Silberacetats, vielmehr schien dasselbe im wesentlichen aus benzoesaurem Silber zu bestehen. Zu einer Silberbestimmung reichte dasselbe, da bei dem Umkrystallisieren eine Ausscheidung von metallischem Silber eintrat, nicht aus.

Auf Grund der bisher ermittelten Spaltungsprodukte dürfte vorläufig das Jesaconitin als Benzoyl-, Anisoylaconin anzusprechen sein.

Jedenfalls lehren diese Spaltungsprodukte, daß sich das Jesaconitin von allen bisher näher studierten Aconitinen chemisch unterscheidet, da bei keinem

derselben Anissäure als näherer Bestandteil beobachtet ist. Hierdurch ergibt sich zugleich auch, daß die Bushiknollen, Kusauzuknollen von Hokkaido von einer anderen Aconitumart abstammen müssen, als die das Japaconitin liefernden Kusauzuknollen von Hondo (s. unten).

Acetyl-Jesaconitin.

Da ich weder das Jesaconitin selbst, noch dessen Salze in krystallisierter Form erhalten konnte, habe ich versucht, dessen Acetylderivat darzustellen. Zu diesem Zwecke habe ich 3 g Jesaconitin mit ca. 30 g Acetylchlorid vier Wochen lang im zugeschmolzenen Rohre bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen, dann das überschüssige Acetylchlorid bei mäßiger Wärme möglichst verjagt, den Rückstand in Wasser gelöst, die filtrierte Lösung mit Soda alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Beim freiwilligen Verdunsten des Aethers restierten sehr kleine, feine, nadelförmige Krystalle, welche nach vorhergegangenem Zusammensintern bei 185—190° schmolzen. Die mehrfach aus Aether umkrystallisierten Kryställchen zeigten schließlich den Schmp. 213 bis 213,5°. Dieselben waren leicht in Alkohol, ziemlich schwer in Aether löslich. Im Vakuumexsikkator getrocknet, verloren dieselben nur sehr wenig an Gewicht.

1. 0,1639 g lieferten 0,3675 g CO_2 und 0,1027 g H_2O.
2. 0,1474 g lieferten 0,3306 g CO_2
3. 0,1567 g lieferten 0,3520 g CO_2 und 0,1036 g H_2O.

	Gefunden:		
	1.	2.	3.
C	61,15	61,17	61,27
H	7,01	—	7,39

Ein Triacetyl-, Benzoyl-, Anisoylaconin der Formel: $C_{40}H_{18}(C_2H_3O)_3NO_{12} + 2\,H_2O$ würde verlangen: C 61,40; H 6,79.

Das Golddoppelsalz dieses Acetylderivates ist amorph; es löst sich leicht in Alkohol, scheidet sich aber aus dieser Lösung nur in öliger Form aus. Das Platindoppelsalz ist in Wasser leicht löslich, jedoch scheidet es sich aus dieser Lösung nur amorph ab.

Es muß weiteren Untersuchungen, die ich mir vorbehalte, überlassen bleiben, dieses Acetylderivat des Jesaconitins, bezüglich das Jesaconitin selbst, noch weiter zu charakterisieren.

Ueber die physiologische Wirkung des Jesaconitins sei folgendes noch bemerkt:

Von Herrn Professor Dr. Morgenroth-Berlin und Herrn Professor Dr. Heinz-Erlangen wurden mir nachfolgende Protokolle über die physiologische Untersuchung des Jesaconitins übersandt, und sei es mir auch an dieser Stelle gestattet, beiden Herren für ihre Bemühungen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

I. Herr Prof. Dr. Morgenroth berichtet:

Von dem Jesaconitin und dem *Aconitin. pur. amorph.* (Merck) wird eine 1%ige Lösung in Alc. abs. hergestellt. Für die Injektionen wird frisch mit 0,85%iger Kochsalzlösung verdünnt; die Verdünnungen bleiben klar.

Kaninchen linkes Ohr gelb, 2830 g, erhält um 12 Uhr 45 Min. 4 ccm einer Verdünnung 1 : 10 der Lösung von Jesaconitin subkutan = 0,004 g (= 0,0014 pro kg).

1 Uhr 20 Min. Lähmung, atmet langsam, stoßweise.
1 Uhr 25 Min. Lähmung, etwas Opisthotonus.
1 Uhr 27 Min. bei Berührung klonisch-tonische Krämpfe.
1 Uhr 30 Min. unruhig, macht vergebliche Gehversuche.
1 Uhr 50 Min. Fortdauer der Lähmung, Vorderbeine völlig gelähmt, keine Mydriasis.
2 Uhr vollkommene Paralyse.
2 Uhr 5 Min. Tonisch-klonische Krämpfe, Atmung langsam, keine Mydriasis.
2 Uhr 10 Min. unter Krämpfen
tot also nach 1 Std. 25 Min.

Kaninchen rechtes Ohr gelb, 2770 g, erhält um 12 Uhr 45 Min. 4 ccm einer Verdünnung 1 : 10 der Lösung von Aconitin-Merck subkutan = 0,004 g (= 0,0015 pro kg).

1 Uhr 25 Min. gesund.
1 Uhr 40 Min. munter, etwas Speichelfluß und Mydriasis.
Erhält nochmals **8 ccm der Lösung** 1 : 10 subkutan; bleibt munter.
2 Uhr 10 Min. nochmals **1 ccm der alkoholischen Lösung** (1%) subkutan.
2 Uhr 19 Min. beginnende Lähmung der Vorderbeine, wenig Salivation, leichte Krämpfe der Nackenmuskeln.
2 Uhr 30 Min. Parese der Vorderbeine.
2 Uhr 36 Min. mäßige Salivation, läßt Harn und Kot, Parese der Vorder- und Hinterbeine.
2 Uhr 50 Min. völlige Lähmung, liegt auf der Seite, Atmung sehr beschleunigt oberflächlich.
3 Uhr leichte Krämpfe, Lähmung.
3 Uhr 35 Min. ebenso, erholt sich im Laufe des Nachmittags, abends munter.

Von derselben 1%igen alkoholischen Stammlösung werden Verdünnungen 1 : 500 hergestellt; zwei gleich große Frösche (Rana temporaria) erhalten je 1 ccm in den Rückenlymphsack injiziert. (= 0,00002 g).

Jesaconitin.

12 Uhr	Injektion.
12 Uhr 5 Min.	beginnende Lähmung, bleibt auf dem Rücken liegen, hüpft schwerfällig.
12 Uhr 6 Min.	gelähmt, hebt Hinterbeine nicht auf starke mechanische Reize.
12 Uhr 10 Min.	hüpft, dann wieder Lähmung.
12 Uhr 35 Min.	erholt.
1 Uhr 40 Min.	**1 ccm 1 : 50** injiziert (etwas Verlust).
1 Uhr 45 Min.	Lähmung.
1 Uhr 50 Min.	total gelähmt.
2 Uhr	kaum mehr Bewegung, Atmung oberflächlich.

Aconitin Merck.

12 Uhr	Injektion.
12 Uhr 5 Min.	munter.
1 Uhr 40 Min.	**1 ccm 1 : 50.**
1 Uhr 45 Min.	munter.
2 Uhr	

Aus obigen Protokollen ist zu entnehmen, daß das Jesaconitin für Kaninchen und Frosch die für Aconitin typischen Lähmungen hervorbringt, daß dagegen beim Kaninchen insofern ein Unterschied gegenüber dem gewöhnlichen Aconitin nach meinen Beobachtungen besteht, als Mydriasis (Erweiterung der Pupillen) und Speichelfluß fehlen.

Quantitativ ergibt sich, daß das Jesaconitin ganz erheblich giftiger ist, als das von mir zum Vergleich herangezogene *Aconitin. amorph. pur.*, das ich von Merck bezogen hatte. Nur ist hierbei zu bedenken, daß offenbar fast allen käuflichen Aconitinpräparaten Verunreinigungen anhaften, die von jeher eine starke Differenz in der Giftigkeit der verschiedenen Präparate zu Tage treten lassen.

Zur toxikologischen Charakterisierung des Jesaconitins sind diese Versuche auf alle Fälle geeignet, die es in die nächste Nähe des Aconitins stellen, resp. mit diesem identisch erscheinen lassen. Um letzteres zuzulassen, müßte man allerdings annehmen, daß Speichelfluß und Mydriasis nur bei einer bestimmten (geringeren) Giftdosis zustande kommen, resp. auf einer Verunreinigung des käuflichen Aconitins beruhen.

II. Bericht des Herrn Prof. Dr. Heinz:

Pharmakologische Untersuchung des Alkaloides aus japanischem Aconit (Jesaconitin).

Das von Dr. Makoshi dargestellte, mir übersandte „Alkaloid aus japanischem Aconit" stellt eine außerordentlich stark wirksame (sehr giftige) Substanz von typischer „Aconitin-Wirkung" dar,

d. h. es hat ganz die physiologischen Wirkungen des aus deutschen Aconit-Arten dargestellten Aconitins.

Das übersandte Alkaloid wurde mit Hilfe von verdünnter Salzsäure in wässerige Lösung gebracht. Benutzt wurde durchgängig eine genaue neutrale Lösung des Alkaloid-salzes, die 1% des Alkaloids enthielt.

1. Lokale Wirkungen.

Das Alkaloidsalz hat außerordentlich interessante lokale Wirkungen, die ganz denen des salzsauren („deutschen") Aconitins gleichen. Die 1%ige neutrale Lösung wirkt in eigentümlicher Weise reizend: sie reizt rein sensibel, dagegen nicht entzündlich; d. h. sie reizt nur die Endigungen der sensiblen Nerven und ruft dadurch unangenehme Empfindungen sowie (je nach der Einwirkungsstelle verschiedenartige) reflektorische Wirkungen hervor, ohne zugleich Rötung (Gefäßerweiterung), Schwellung (Exsudation aus den Gefäßen) und andere Entzündungserscheinungen zu bewirken[1]). Tropft man 2 Tropfen 1%ige Lösung (1 mg Base enthaltend) einem Kaninchen oder Hund in die Augen, so erfolgt alsbald Blinzeln und Kneifen des Auges, Wischbewegungen nach dem Auge und ähnliches als Zeichen unangenehmer Sensationen am Auge; die Bindehaut ist dabei durchaus nicht gerötet oder geschwellt. Prüft man die Sensibilität des Auges (von Cornea und Conjunctiva), so zeigt sich dieselbe im Anfang erhöht. Später jedoch nimmt dieselbe deutlich ab, und schließlich ist nach 10–15 Minuten vollständige Anästhesie eingetreten. Die Substanz gehört also zu der Gruppe der „Anaesthetica dolorosa", die die sensiblen Nervenendigungen erst reizen, dann lähmen. In genau derselben Weise wirkt auch das „deutsche" Aconitin. Das „japanische Aconitin" ruft, in das Auge getropft (2 Tropfen 1%ige Lösung), fernerhin Pupillenverengerung hervor. Dieselbe ist nicht „maximal" (wie bei Physostigmin), aber doch sehr beträchtlich und vor allem sehr lange anhaltend; denn 24 Stunden nach einmaliger Eintropfung von 2 Tropfen 1%iger Lösung war noch starke Pupillenverengerung zu konstatieren. Bei der Pupillenverengerung durch Aconitin handelt es sich um eine rein lokale Wirkung: sie tritt nur auf bei lokaler Applikation von Aconitin auf das Auge, nicht (wie bei Physostigmin z. B.) bei innerer subkutaner oder intravenöser Verabreichung (als sogenannte „resorptive" Wirkung).

In den Mund gebracht, erzeugt das Alkaloid (immer in 1%iger neutraler [Salz-] Lösung angewandt) außer unangenehmen Sensationen durch Reizung der sensiblen Nervenendigungen auch noch lebhafte Sekretion der Speichel- und Schleimdrüsen des Mundes. Es wird — bei Kaninchen wie bei Hunden — massenhaft zäher, glasiger Speichel gebildet, der in beträchtlichen Mengen den Tieren aus dem Maule tropft. Die profuse Speichelsekretion ist wesentlich reflektorisch be-

[1]) Bei weitaus den meisten „reizenden" Körpern gehen sensible und entzündliche Reizung Hand in Hand.

dingt (durch die sensible Reizung der Mundschleimhaut hervorgerufen); bei subkutaner oder intravenöser Beibringung des Alkaloids fehlt sie nämlich ganz oder ist nur sehr wenig ausgesprochen; es handelt sich also hier, wie bei der Pupillenverengerung, um eine lokale, nicht um eine resorptive Wirkung. — Wenn von der Mundhöhle aus (durch krampfhafte Inspirationen — s. unten) Alkaloid nach der Lunge aspiriert wird, so erfolgt starke Schleimsekretion der Bronchialschleimhaut, so daß die größeren und mittleren Bronchien ganz von Schleim erfüllt erscheinen können, wodurch die Atmung rasselnd, und die Sauerstoffzufuhr natürlich sehr erschwert wird. Bei subkutaner oder intravenöser Injektion des Giftes („resorptiver Wirkung") findet größere Schleimsekretion in den Bronchien nicht statt.

Außerordentlich merkwürdig — und zugleich für die „Aconitinwirkung" besonders charakteristisch — ist die Wirkung, die die Applikation des Alkaloids auf die Nasenschleimhaut, auf die Atmung hat. Bringt man nämlich einem Kaninchen einen Tropfen 1%iger Lösung in das eine Nasenloch, so wird auf einmal die Atmung in der sonderbarsten Weise verändert. Die Atemzüge sind ungeheuer verlangsamt, oder vielmehr es treten lange Atmungspausen ein, die von einzelnen langsamen, sehr tiefen, gewissermaßen krampfhaften Inspirationen unterbrochen werden, denen eine kurze, aber ebenfalls auffallend verstärkte Exspiration folgt. Dieser eigentümliche Atmungstypus findet sich kaum bei irgendwelchen anderen Substanzen und ist, wie bemerkt, für Aconitin charakteristisch. Er stellt sich als eine reflektorische Wirkung dar, verursacht durch eine eigenartige Reizung der sensiblen Nervenendigungen der Nasenschleimhaut. Daß dem in der Tat so ist, geht daraus hervor, daß, wenn man erst die Nasenschleimhaut durch Kokain anästhesiert und dann Aconitinlösung einträufelt, die eigentümliche Wirkung auf die Atmung ausbleibt.

Beim Hunde beobachtet man bei Applikation der Alkaloidlösung auf die Nasenschleimhaut ebenfalls die eigentümliche Veränderung der Atmung: die ungeheure Verlangsamung der Atmung mit krampfhaften Inspirationen und stoßweisen Exspirationen. Außerdem erzeugt aber das Aconitin beim Hund krampfhaftes, unzählige Male wiederholtes Niesen (das Aconitin wirkt also hier analog wie Nieswurzpulver aus Helleborus- bezw. Veratrumarten).

2. Resorptive Wirkungen.

Beim Kaltblüter (Frosch) erzeugt unser Alkaloid (ganz die das „deutsche" Aconitin) zunehmende Schwäche, schließlich allgemeine Lähmung. Krämpfe treten nicht auf. Wohl aber werden fibrilliere Muskelzuckungen beobachtet. Die Lähmung des Tieres ist z. T. eine „zentrale" (d. h. es werden Gehirn und Rückenmark gelähmt), z. T. eine „periphere", und zwar werden die Endigungen der motorischen Nerven unter der Einwirkung des Giftes unerregbar gemacht („gelähmt"):

also die gleiche Erscheinung wie bei Kurare (nur daß bei diesem die Wirkung sehr rasch, bei Aconitin dagegen nur ganz allmählich sich entwickelt). Die Muskulatur erscheint bei dem aconitinvergifteten Frosch nicht verändert. — Neben der allgemeinen Lähmung zeigt sich beim Frosch als besonders wichtige Wirkung eine allmählich eintretende, beständig zunehmende Schwächung der Herztätigkeit. Der Herzschlag wird immer mehr und mehr, zuletzt ganz außerordentlich verlangsamt; gleichzeitig werden die Kontraktionen von Vorhof und Ventrikel immer schwächer und schwächer, und schließlich erfolgt, nach einer Periode unregelmäßiger Herztätigkeit, Herzstillstand. — Tödliche Dosis für den Frosch ist 1 mg.

Beim Warmblüter (Kaninchen) erweist sich bereits 1 mg (für Tiere von ca. 2 kg) als schwer giftig. 5 mg subkutan verabreicht, sind sicher tödlich. Das Vergiftungsbild wird beim Warmblüter beherrscht durch auffallende, für die Aconitinwirkung charakteristische Veränderungen der Atmung. Neben diesen treten andere Symptome weit zurück. Es findet sich vereinzelt Muskelflimmern; ferner treten ab und zu krampfartige Zuckungen bezw. kurze Krämpfe auf. Ferner macht sich gegen das Ende der Vergiftung immer zunehmende Schwäche geltend. Irgendwelche sonstige charakteristische Wirkungen auf zentrales oder peripheres Nervensystem sind nicht vorhanden. Die charakteristischen Wirkungen betreffen vielmehr die Atmung und den Kreislauf. Besonders auffallend sind, wie bemerkt, die Veränderungen der Atmung. Alsbald nach der subkutanen oder intravenösen Injektion von 1—5 mg Aconitin wird die Atmung auf einmal enorm verlangsamt, so daß geradezu Atmungspausen entstehen, unterbrochen von gewaltsamen, verlangsamten, vertieften Inspirationen mit darauf folgenden stoßweisen Exspirationen. Es treten also — merkwürdigerweise — ganz dieselben Erscheinungen von seiten der Atmung auf, wie sie durch lokale Applikation von Aconitin auf die Nasenschleimhaut reflektorisch hervorgerufen werden. Die Erklärung liegt in folgendem: Das resorbierte (ins Blut aufgenommene) Aconitin wird mit dem Blute überallhin, also auch zu den sensiblen Nervenendigungen in der Nasenschleimhaut geführt, reizt diese, und ruft, als reflektorische Wirkung auf diese Reizung peripherer Apparate, die eigentümliche Atmungsform hervor, die wir bei der direkten lokalen Applikation auf die Nasenschleimhaut kennen lernten. — Dem geschilderten, eigentümlichen Typus der Atmung folgt bei resorptiver Vergiftung ein zweiter Atmungstypus. Die Atmung ist gegen die vorhergehende enorme Atmungsverlangsamung stark beschleunigt, sie ist (der Norm gegenüber) sehr vertieft, mühsam (die „Atmungshilfsmuskeln" werden in Anspruch genommen), kurz, sie zeigt den Typus einer stark dyspnoischen Atmung, wie sie z. B. durch Darniederliegen des Kreislaufes herbeigeführt wird. Eine solche Schädigung des Kreislaufes findet tatsächlich durch das Aconitin statt. In das Blut eingespritzt, ruft das (japanische) Aconitin (zu 1—5 mg)

zunächst ein beständiges Schwanken des Blutdruckes durch ein förmliches „Dilirium" des vasomotorischen Zentrums hervor. Auch das Herz ist ungemein „aufgeregt". Der Pulsschlag ist außerordentlich beschleunigt. Das ist anfangs durch direkte Erregung des Herzens oder der akzelerierenden Herznerven verursacht. Später kommt eine Lähmung der den Herzschlag verlangsamenden Nerven (der Endigungen des Nervus Vagus) hinzu (auf elektrische Reizung des Nervus Vagus erfolgt keine Herzverlangsamung mehr). Schließlich kommt es, unter Sinken des Blutdruckes, zu einer ausgesprochenen Irregularität des Herzschlages, wie sie sich bei einer Anzahl von Herzgiften einstellt. Die hierdurch entstehende enorme Verschlechterung des Kreislaufes ist von heftiger Atemnot (s. oben) sowie gelegentlich von kurzdauernden („asphyktischen") Krämpfen begleitet. Schließlich erfolgt unter zunehmender Irregularität und Schwäche des Herzschlages und Absinken des Blutdruckes zur Nulllinie der Tod.

Die geschilderten physiologischen Wirkungen des „Alkaloids aus japanischem Aconit" sind, wie bemerkt, ganz analog denen des aus europäischen Aconitarten dargestellten Aconitins (bezw. „der" Aconitine aus europäischen wie auch ausländischen Aconitarten). Es handelt sich also in dem vorliegenden Alkaloid zweifellos um ein Alkaloid von „spezifischer" Wirksamkeit, und zwar von der typischen Wirkung des „Aconitins".

Erlangen, den 22. März 1908.

Pharmakologisch-Poliklinisches Institut.

II. Ueber das Aconitin der Kusauzu-Knollen von Hondo.

Japaconitin.

Die Darstellung des Extraktes aus den Kusauzu-Knollen von Hondo, die ich ebenfalls durch die freundlichen Bemühungen von Herrn Professor Shimoyama aus sicherster Quelle erhielt, geschah in der gleichen Weise, wie die des Extraktes aus den Bushi-Knollen. Die Isolierung des Japaconitins aus dem erhaltenen Extrakte geschah in folgender Weise:

Nachdem das Extrakt von Alkohol befreit war, wurde dasselbe in Wasser gelöst, die Lösung nach dem Absetzen filtriert und mit Petroleumäther wiederholt ausgeschüttelt. Die auf diese Weise von Fett und Harz vollständig befreite Lösung wurde alsdann durch Einleiten eines Luftstromes von Petroleumätherresten befreit und hierauf mit Sodalösung fraktioniert gefällt. Die einzelnen Fraktionen wurden dann, nach dem Absaugen, Auswaschen und Trocknen im Exsikkator, in Aether gelöst, die ätherische Lösung

mit Wasser gewaschen und dann nach Dunstan[1]) mit Chlorcalcium behandelt. Die filtrierten Aetherlösungen wurden hierauf der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es resultierten auf diese Weise zumeist Krystalle vom Schmp. 192—193°.

Die weitere Reinigung dieser Krystalle erfolgte entweder durch wiederholtes Umkrystallisieren derselben aus Methylalkohol, oder durch Ueberführung der Base in das Hydrochlorid oder Hydrobromid. Reinigen dieser Salze durch Umkrystallisieren aus Wasser oder Methylalkohol und Regenerieren der freien Base durch Fällen mit Sodalösung.

Das in farblosen Nadeln oder kleinen Tafeln krystallisierende Alkaloid schmolz schließlich bei 202.5—203,5° (unkorr.). Dasselbe war in Alkohol, Methylalkohol, Aether, Aceton und Chloroform leicht löslich, dagegen in Petroleumäther und in Wasser fast unlöslich. Auf der Zunge rief das Alkaloid, ähnlich wie das Jesaconitin, ein brennendes, prickelndes Gefühl hervor.

Die nicht in Aether, wohl aber in Chloroform löslichen alkaloidartigen Bestandteile des Kusauzuknollen-Extraktes habe ich vorläufig nicht in den Bereich der Untersuchung gezogen.

Um mit diesem selbstdargestellten Alkaloid aus den Kusauzu-Knollen von Hondo das käufliche Japaconitin zu vergleichen, habe ich dasselbe von E. Merck in Darmstadt bezogen, derselben Quelle, aus welcher früher dasselbe einige Forscher erhalten hatten. Dieses Japaconitin bildete ein weißes, krystallinisches, bei 182° schmelzendes Pulver. Dasselbe wurde zur weiteren Reinigung in das Hydrobromid verwandelt, letzteres aus Methylalkohol umkrystallisiert und hieraus dann die freie Base durch Sodalösung regeneriert. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol resultierten schließlich farblose Nadeln oder Täfelchen, welche bei 202—203,5° schmolzen. In der Form und in dem Schmelzpunkte stimmte somit dieses Japaconitin mit dem von mir selbst dargestellten Alkaloid überein.

Zum Vergleich bestimmte ich nebeneinander den Schmelzpunkt des Japaconitins und des von H. Schulze aus *Aconitum Napellus* dargestellten Aconitins. Während letzteres bereits bei 197—198° schmolz, verflüssigte sich ersteres erst bei 202—203,5°. Schon hieraus dürfte hervorgehen, daß beide Alkaloide nicht identisch sein können.

Eine größere Uebereinstimmung waltet in den Schmelzpunkten des Japaconitins und Pseudaconitins ob, indem

[1]) Journ. of the chem. Soc. 77, 47.

letzteres nach Dunstan und Carr[1]) bei 201—202° schmilzt. Denselben Schmelzpunkt fand ich bei Pseudoaconitin, welches ich von Merck bezogen und durch Umkrystallisation gereinigt hatte, wogegen Freund und Niederhofheim[2]) denselben bei 210—211° ermittelten.

Ich habe mich jedoch überzeugt, daß auch das Pseudoaconitin, welches letztere Forscher untersuchten und von dem mir Herr Professor Freund eine Probe gütigst zur Verfügung stellte, auch bei 201—202° schmolz.

Von einer Identität von Japaconitin und Pseudoaconitin kann jedoch noch weniger die Rede sein, da das Japaconitin als Acetyl-, Benzoyl-Japaconin, Pseudoaconitin dagegen als Acetyl-, Veratroyl-Pseudoaconin nach den vorliegenden Untersuchungen von Dunstan und von Freund und Niederhofheim anzusprechen ist. Außerdem liefert das Pseudoaconin, die Spaltbase des Pseudoaconitins, nach Freund und Niederhofheim mit Aceton und Chloroform je eine krystallisierbare Verbindung, während es mir beim Japaconin, der Spaltbase des Japaconitins, unter den gleichen Bedingungen nicht gelang, ein derartiges Produkt zu erhalten.

Dunstan und Read geben als korrigierten Schmelzpunkt des Japaconitins 204,5° an, was wohl annähernd mit dem von mir gefundenen, nicht korrigierten Schmelzpunkte 202—203,5° übereinstimmt.

Die Analysen des Japaconitins ergaben folgende Werte:

1. 0,1779 g lieferten 0,4152 g CO_2 und 0,1152 g H_2O.
2. 0,1712 g lieferten 0,3944 g CO_2 und 0,1151 g H_2O.
3. 0,1804 g lieferten 0,4156 g CO_2.
4. 0,1588 g lieferten 0,3673 g CO_2 und 0,1041 g H_2O.
5. 0,1946 g lieferten 0,4473 g CO_2 und 0,1269 g H_2O.
6. 0,1341 g lieferten 0,3106 g CO_2 und 0,0853 g H_2O.
7. 0,2031 g lieferten 0,4720 g CO_2 und 0,1323 g H_2O.
8. 0,1554 g lieferten 0,3590 g CO_2 und 0,1005 g H_2O.
9. 0,1826 g lieferten 0,4231 g CO_2 und 0,1161 g H_2O.

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
C	62,94	62,85	62,83	63,08	62,81	63,17	63,38	63,00	63,19
H	7,16	7,52	—	7,33	7,32	7,12	7,28	7,23	7,11

Mittel:
C 63,03%
H 7,26%

[1]) Journ. of the chem. Soc. 71, 354.
[2]) Ber. d. chem. Ges. 29, 854.

Die Analysen 1—6 wurden von Japaconitin-Merck, die Analysen 7—9 von der selbst aus Kusauzu-Knollen von Hondo dargestellten Base ausgeführt. Die Verbrennungen gelangten im Platinschiffchen im offenen Rohr, unter Anwendung eines Gemisches von Kupferoxyd und Bleichromat im langsamen Luft- und Sauerstoffstrome zur Ausführung.

Die gefundenen Werte nähern sich den von Dunstan und Read ermittelten; sie stehen jedoch besser im Einklang mit den von H. Schulze für das Aconitin gefundenen Daten.

Dunstan und Read fanden für Japaconitin im Mittel:

C 62,56; H 7,26%.

	1.	2.	3.	4.
C	62,37	62,12	62,66	63,09
H	7,79	7,06	7,05	7,16

Die Formel $C_{34}H_{49}NO_{11}$, welche Dunstan und Read hieraus berechnen, verlangt:

C 63,06; H 7,57%.

Die von H. Schulze für das Aconitin aufgestellten Formeln verlangen:

$C_{34}H_{47}NO_{11}$: C 63,22; H 7,34%.
$C_{34}H_{45}NO_{11}$: C 63,41; H 7,05%.

Im Mittel von 10 Analysen fand H. Schulze: C 63,05; H 7,22%, somit fast die gleichen Werte, welche ich im Mittel von 9 Analysen bei dem Japaconitin erhielt. Man könnte daher, wenn man lediglich die analytischen Daten berücksichtigt, Japaconitin und Aconitin für identische Basen halten, wie es seinerzeit auch von Mandelin, Lubbe, sowie von Freund und Beck geschah. Von einer Identität beider Alkaloide kann jedoch, wie ich bereits oben angedeutet habe und wie noch weiter dargelegt werden soll, nicht die Rede sein, wohl aber kann es sich um eine Isomerie derselben handeln.

Ob dem Japaconitin die Formel $C_{34}H_{47}NO_{11}$ oder $C_{34}H_{45}NO_{11}$ zukommt, läßt sich vorläufig bei der hohen Molekulargröße dieses Alkaloids ebensowenig mit Sicherheit entscheiden, wie bei dem Aconitin.

Japaconitinhydrochlorid. Zur Darstellung dieses Salzes wurde die methylalkoholische Lösung des Japaconitins mit Salzsäure neutralisiert und dann freiwillig verdunsten gelassen. Es schieden sich hierbei durchsichtige, tafelförmige Krystalle aus, welche unscharf bei 160—179° schmolzen. Krystallisiert man jedoch dieses Produkt aus Wasser um, so erhält man Krystalle,

welche übereinstimmend mit den Angaben von Dunstan bei 149—150° schmelzen.

1. 0,5307 g verloren bei 100° 0,0389 g an Gewicht.
2. 0,6082 g verloren bei 100° 0,0450 g an Gewicht.
3. 0,5655 g getrockneter Substanz lieferten 0,1169 g AgCl.
4. 0,2244 g getrockneter Substanz lieferten 0,0481 g AgCl.

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.
H_2O	7,33	7,39	—	—
Cl	—	—	5,11	5,30

Berechnet für

$C_{34}H_{47}NO_{11}$, HCl + 3 H_2O:		$C_{34}H_{45}NO_{11}$, HCl + 3 H_2O:	
H_2O	7,34		7,36
Cl	5,21		5,22

Japaconitinhydrobromid. Die Darstellung dieses Salzes geschah wie die des Hydrochlorids. Dasselbe schmolz bei 154—156°. Die Krystallform ist sehr ähnlich der des Hydrochlorids.

Nach Dunstan und Read enthält dieses Salz 4 Mol. Krystallwasser; das von mir dargestellte Hydrobromid enthielt etwas weniger Wasser. Wasserfrei schmilzt dasselbe nach Dunstan und Read bei 172—173°, wogegen wasserfreies Aconitinhydrobromid nach H. Schulze bei 206—207°, nach meinen Beobachtungen bei 205—206° schmilzt.

1. 0,5677 g verloren bei 100° 0,0449 g an Gewicht.
2. 0,2355 g verloren bei 100° 0,0187 g an Gewicht.
3. 0,5228 g getrockneter Substanz lieferten 0,1364 g AgBr.
4. 0,2168 g getrockneter Substanz lieferten 0,0560 g AgBr.

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.
H_2O	7,91	7,94	—	—
Br	—	—	11,1	10,99

Berechnet für

$C_{34}H_{47}NO_{11}$, HBr + 3½ H_2O:		$C_{34}H_{45}NO_{11}$, HBr + 3½ H_2O:	
H_2O	7,99		8,01
Br	11,01		11,05

Bezüglich der Krystallform des Japaconitinhydrochlorids und Japaconitinhydrobromids hatte Herr Privatdozent Dr. A. Schwantke in Marburg die Güte, mir folgendes mitzuteilen:

Die Krystalle von chlor- und bromwasserstoffsaurem Japaconitin ergaben bei der Messung analoge Winkel, wie die von Karl Schwantke gemessenen Krystalle

der entsprechenden Salze aus deutschem Aconitin. Nur hinsichtlich der Form und der Flächenverteilung ergibt sich ein charakteristischer Unterschied, indem die hier vorliegenden Krystalle hemiedrische Ausbildung zeigen, während die von Karl Schwantke gemessenen Krystalle holoedrischen Habitus besitzen.

Dieser geringe Unterschied ist bei der chemischen Verschiedenheit der beiden isomeren Alkaloide sehr auffallend. Ob eine tatsächliche Identität hinsichtlich der Winkel vorliegt, ist nicht mit Bestimmtheit zu entscheiden, da die Schwankungen innerhalb der für dieselbe Kante gemessenen Werte bis zu mehreren Graden betragen können, ganz wie es auch Karl Schwantke an seinen Krystallen beobachtet hat. Dazu kommt noch, daß diese schwankenden Werte auf beiden Seiten der Grenze zwischen rhombischer und monokliner Symmetrie liegen.

Zur Entscheidung dieser Frage, die auch für die Erkenntnis der Beziehungen zwischen der Krystallform und der chemischen Zusammensetzung bei isomeren Körpern ein erhebliches krystallographisches Interesse besitzt, wäre es sehr wünschenswert, daß beide Arten von Aconitinsalzen noch an weiterem Material krystallographisch untersucht werden könnten.

Japaconitinhydrojodid. Zur Darstellung dieses Salzes wurde die Lösung des Japaconitins in verdünnter Essigsäure mit Jodkaliumlösung versetzt und das Gemisch der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die hierbei ausgeschiedenen Krystalle wurden alsdann aus Alkohol-Aether umkrystallisiert. Die hierdurch erzielten blaßgelblichen, durchsichtigen Krystalle schmolzen bei 208—210°, also um 1—2° höher als das von Dunstan und Read dargestellte Hydrojodid.

1. 0,2263 g lieferten 0,0679 g AgJ.
2. 0,1788 g lieferten 0,0541 g AgJ.

Gefunden:		Berechnet für	
1.	2.	$C_{34}H_{47}NO_{11}$, HJ:	$C_{34}H_{45}NO_{11}$, HJ:
J 16,21	16,85	16,41	16,45

Japaconitinaurichlorid. Dunstan und Read erhielten aus Japaconitin verschiedene Golddoppelsalze. Beim Umkrystallisieren des durch direkte Fällung erhaltenen Golddoppelsalzes aus Methylalkohol, Aethylalkohol, Aceton und Aether, Aceton und Wasser, Chloroform-Aether etc. resultierten Krystalle vom Schmp. 231°, beim Umkrystallisieren aus reinem Chloroform dagegen vom Schmp. 152—154°. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol konnte letztere Form jedoch wieder in die erstere verwandelt werden.

Das Gleiche war der Fall bei einer dritten, unter besonderen Bedingungen gewonnenen, bei 154—160° schmelzenden Form.

Ich erhielt durch Umkrystallisieren des amorphen Goldsalzes aus verdünntem Alkohol kleine, goldgelbe, bei 231° schmelzende Prismen, deren Schmelzpunkt sich auch bei weiterem Umkrystallisieren nicht änderte. Bei freiwilliger Verdunstung der Mutterlaugen resultierten weiter hellgelbe, sternförmig gruppierte, bei 154° schmelzende Nadeln. Beide Formen zeigten den gleichen Gehalt an Gold.

1. 0,2088 g Aurichlorid (Schmp. 231°) enthielten 0,0416 g Au.
2. 0,1336 g Aurichlorid (Schmp. 154°) enthielten 0,0266 g Au.

	Gefunden:	
	1.	2.
Au	19,92	19,91

Berechnet für

$C_{34}H_{47}NO_{11}$, HCl + $AuCl_3$: 20,02 — $C_{34}H_{45}NO_{11}$, HCl + $AuCl_3$: 20,06

H. Schulze erhielt von dem Aconitin durch freiwillige Verdunstung der mit Salzsäure und Goldchlorid versetzten Acetonlösung ein Doppelsalz vom Schmp. 136,5°. Japaconitin schied unter diesen Bedingungen zunächst ölige Tropfen aus, die allmählich krystallinisch erstarrten. Der Schmelzpunkt dieses Produktes lag unscharf bei 175—185°. Die Analyse dieses Produktes lieferte jedoch keine übereinstimmenden Werte, so daß es den Anschein gewann, als ob hier nur ein Gemisch vorläge.

Acetyl-Japaconitin. Dunstan und Read ließen Acetylchlorid nur einige Stunden lang auf Japaconitin einwirken und erhielten hierdurch zwei Produkte, von denen das eine bei 166°, das andere, nur in sehr geringer Menge gewonnene, bei 184—186° schmolz. Die Verbindung vom Schmp. 166° wurde von diesen Forschern als Triacetyl-Japaconitin angesprochen.

Ich habe das Japaconitin 24 Stunden lang mit überschüssigem Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, dann das Acetylchlorid bei mäßiger Wärme möglichst entfernt und den Rückstand in Wasser gelöst. Die filtrierte Lösung habe ich hierauf mit Soda alkalisch gemacht und sofort mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten der mit Wasser zuvor gewaschenen Aetherlösung verblieb eine firnisartige Masse, welche nach dem Lösen in verdünntem Alkohol eine geringe Menge halbkugelförmiger Krystallaggregate lieferte, die zu weiterer Untersuchung unzureichend war.

Bei weiterer Verdunstung resultierten krystallinische, gegen 140° schmelzende Massen.

Da es nach diesen Beobachtungen den Anschein hatte, als sei die Einwirkung des Acetylchlorids eine unvollständige gewesen, so habe ich sowohl jene krystallinischen Massen, als auch weiter ein neues Quantum von Japaconitin mit Acetylchlorid im Ueberschuß zusammengebracht und diese Lösungen eine Woche lang eingeschlossen im Rohr stehen gelassen. Als das Reaktionsprodukt dann der gleichen Behandlung wie früher unterworfen wurde, schieden sich aus der ätherischen Lösung ausschließlich farblose, bei 182° schmelzende Nädelchen aus, deren Schmelzpunkt sich nach dem Umkrystallisieren auf 189° erhöhte.

1. 0,1836 g lieferten 0,4178 g CO_2 und 0,1153 g H_2O.
2. 0,1524 g lieferten 0,3468 g CO_2 und 0,1002 g H_2O.

	Gefunden:	
	1.	2.
C	62,06	62,06
H	7,03	7,35

Bei der geringen Differenz, welche in der prozentischen Zusammensetzung eines Di- und Triacetyl-Japaconitins obwaltet, konnte die Elementaranalyse allein keinen Aufschluß über die Natur der vorliegenden Verbindung geben. Zur Ermittelung des Acetylgehaltes kochte ich daher je eine abgewogene Menge der fraglichen Verbindung drei Stunden lang am Rückflußkühler mit der dreifachen Menge der berechneten Normal-Kalilauge, ohne jedoch hierbei bei der Bestimmung der abgespaltenen Säure zu befriedigenden Resultaten zu gelangen.

Der Versuch wurde daher im Einschmelzrohr, unter mehrstündigem Erhitzen in siedendem Wasser, wiederholt (0,3 g Substanz und ca. 30 ccm Normal-Kalilauge). Das Reaktionsprodukt wurde dann mit Phosphorsäure angesäuert, die abgespaltenen Säuren durch Wasserdämpfe überdestilliert und im Destillat Essigsäure + Benzoesäure mit $^1/_{10}$ N.-Kalilauge, Phenolphthalein als Indikator, titriert.

1. 0,3029 g Substanz erforderten 19,57 ccm N.-Kalilauge.
2. 0,3033 g Substanz erforderten 19,89 ccm N.-Kalilauge.

Berechnet für Triacetyljapaconitin für 1. 19,66; für 2. 19,68 ccm.
Berechnet für Diacetyljapaconitin für 1. 15,89; für 2. 15,92 ccm.

Aus diesen Daten geht hervor, daß die analysierte Verbindung vom Schmp. 189° Triacetyl-Japaconitin war. Das von Dunstan und Read dargestellte, bei 166° schmelzende

Triacetyl-Japaconitin dürfte daher wohl noch nicht ganz rein, bezw. nicht ganz einheitlich gewesen sein.

Das Golddoppelsalz des Triacetyl-Japaconitins ist ein gelblich weißer, amorpher Niederschlag. Derselbe konnte nicht in eine krystallisierte Form übergeführt werden.

Pyrojapaconitin.

Nach Dunstan und Read (l. c.) geht das Japaconitin, ebenso wie das Aconitin und Pseudoaconitin, unter Abgabe von Essigsäure, in eine Pyroverbindung über, wenn es kurze Zeit über seinen Schmelzpunkt erhitzt wird. Zur weiteren Identifizierung des von mir selbst dargestellten Japaconitins habe ich dasselbe 10 Minuten lang auf etwa 205° erhitzt, wobei eine starke Abgabe von Essigsäure erfolgte. Das Reaktionsprodukt wurde in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, die Lösung filtriert und, nach Zusatz von Ammoniak, mit Aether ausgeschüttelt. Beim freiwilligen Verdunsten des Aethers restierte nur eine blaßgelbliche, firnisartige Masse, welche jedoch durch Ueberführung in ein Hydrobromid, unter zeitweiligem Reiben mit einem Glasstabe, leicht in den krystallisierten Zustand übergeführt werden konnte. Das Produkt schmolz bei 240°. Durch Umkrystallisieren desselben aus Wasser resultierten farblose, durchsichtige Prismen vom gleichen Schmelzpunkt. Das von Dunstan und Read dargestellte Pyrojapaconitinhydrobromid schmolz im lufttrockenen Zustande ebenfalls bei 240°.

1. 0,4577 g lieferten (lufttrocken) 0,1253 g AgBr.
2. 0,9245 g lieferten (lufttrocken) 0,2534 g AgBr.

	Gefunden:		Berechnet für	
	1.	2.	$C_{32}H_{43}NO_9, HBr + H_2O$:	$C_{32}H_{41}NO_9, HBr + H_2O$:
Br	11,65	11,66	11,69	11,72

Nach Dunstan und Read soll dieses Hydrobromid 2 Mol. H_2O enthalten, von denen jedoch bei 100° nur 1 Mol. zur Abgabe gelangt. Diese Forscher beobachteten bei 100° einen Gewichtsverlust von 4,1, bei 100—130° von 4,8%. Ich habe beim Trocknen bei 100° einen ähnlichen Gewichtsverlust konstatiert, jedoch stimmte der Bromgehalt des getrockneten Salzes nicht auf eine Verbindung mit 1 Mol. H_2O, sondern auf ein wasserfreies Produkt.

Zur Gewinnung des freien Pyrojapaconitins wurde die wässerige Lösung des Hydrobromids mit Soda alkalisch gemacht, der abgeschiedene weiße, flockige Niederschlag mit Aether aufgenommen, die Aetherlösung mit Chlorcalcium getrocknet und

nach dem Filtrieren mit etwas Petroleumäther vermischt. Bei längerem Stehen dieses Gemisches in einem verschlossenen Gefäße schieden sich farblose Kryställchen aus, welche bei 135° anfingen zu sintern und bei 165—167° schmolzen.

1. 0,1517 g lieferten 0,3624 g CO_2 und 0,0988 g H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{32}H_{43}NO_9$:	Berechnet für $C_{32}H_{41}NO_9$:
C	65,15	65,64	65,86
H	7,24	7,35	7,03

Dunstan und Read fanden C = 65,14, 64,92; H = 7,04, 6,71%.

Japbenzaconin.

Zur hydrolytischen Spaltung des Japaconitins verwendete ich anfänglich, ebenso wie beim Jesaconitin, das von H. Schulze benutzte Verfahren, jedoch verlief auch hier die Spaltung nicht so glatt, wie es bei dem Aconitin der Fall ist. Um das von mir selbst dargestellte Japaconitin mit dem von Dunstan verwendeten direkt zu vergleichen, habe ich daher auch die von Dunstan benutzte Spaltungsmethode angewendet und nach dieser zunächst das Japbenzaconin und hieraus dann weiter das Japaconin selbst dargestellt.

Zu diesem Zwecke erhitzte ich je 5 g selbstdargestelltes Japaconitin mit der 20 fachen Menge Wasser so lange am Rückflußkühler, bis sich die Base gelöst hatte, machte hierauf die erkaltete und filtrierte Lösung mit Soda alkalisch und schüttelte die Mischung mit Aether aus. Ein Teil der nach dem Verdunsten des Aethers verbleibenden Base wurde alsdann in verdünnter Salzsäure gelöst und diese Lösung der Krystallisation überlassen. Es resultierten feine, farblose Kryställchen, die bei 244—245° schmolzen. Durch Umkrystallisieren aus Wasser trat keine Aenderung des Schmelzpunktes ein. Dunstan und Read fanden den Schmelzpunkt des salzsauren Japbenzaconins ebenfalls bei jener Temperatur.

1. 0,5172 g verloren bei 100° 0,0466 g an Gewicht.
2. 0,4336 g verloren bei 100° 0,0376 g an Gewicht.
3. 0,3956 g getrockneten Salzes lieferten 0,0892 g AgCl.
4. 0,4726 g getrockneten Salzes lieferten 0,1056 g AgCl.

	Gefunden: 1.	2.
H_2O	8,62	8,67

Berechnet für $C_{32}H_{45}NO_{10}.HCl + 3\frac{1}{2}H_2O$:	Berechnet für $C_{32}H_{43}NO_{10}.HCl + 3\frac{1}{2}H_2O$:
8,97	8,99

	Gefunden:	
	3.	4.
Cl	5,57	5,52

Berechnet für	
$C_{32}H_{45}NO_{10}$, HCl:	$C_{32}H_{43}NO_{10}$, HCl:
5,55	5,57

Japaconin.

Zur weiteren Spaltung wurde das Japbenzaconin in Alkohol gelöst, diese Lösung mit alkoholischer Natronlauge von 30% versetzt und das Gemisch 36 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die Lösung wurde hierauf nach Zusatz von etwas Wasser bei gelinder Wärme eingeengt und das allmählich als ölige Masse ausgeschiedene Japaconin gesammelt und der Rest desselben durch Chloroform ausgeschüttelt.

Die alkalische, wässerige Flüssigkeit wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers resultierte eine weißliche, krystallinische Masse, die sich nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser, unter Zusatz von wenig Tierkohle, leicht durch die Form und durch den Schmelzpunkt als Benzoesäure kennzeichnen ließ.

Zur Gewinnung des Japaconins wurde die Lösung desselben in Chloroform mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, diese Lösung etwas eingedampft, alsdann von neuem alkalisiert und abermals mit Chloroform ausgeschüttelt. Als letztere Lösung hierauf mit sehr verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt und die erzielte saure Flüssigkeit bei mäßiger Wärme eingedampft wurde, verblieb ein schwach bräunlich gefärbter Sirup, in welchem sich nach langer Aufbewahrung in der Kälte einige Krystalle ausschieden. Letztere besaßen jedoch derartig hygroskopische Eigenschaften, daß ihre Isolierung unmöglich war.

Dunstan und Read (l. c.) erhielten das freie Japaconin als ein sehr hygroskopisches, farbloses, nicht krystallisierbares Pulver, dessen Salze ebenfalls nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten.

Das Japaconin unterscheidet sich somit sehr wesentlich von dem Aconin, dessen Salze leicht krystallisierbar sind.

Um das Japaconin von dem Aconin weiter zu differenzieren, wurde dasselbe in ein Acetylderivat übergeführt. Zu diesem Zwecke wurde das Hydrochlorid, ebenso wie es zur Darstellung des Tetraacetylaconins geschah, mit einem großen Ueberschuß von Acetylchlorid eine Woche lang bei Zimmertemperatur in einem zugeschmolzenen Rohre stehen gelassen. Beim Verdunsten dieser

Acetylchloridlösung über Aetzkalk trat eine Abscheidung von durchsichtigen, ziemlich kompakten Krystallen ein. Dieselben erwiesen sich als chlorhaltig und zeigten hygroskopische Eigenschaften. Dieselben erweichten bei 159° und schmolzen bei 163°.

Da in diesen Krystallen anscheinend das Hydrochlorid des gesuchten Acetyljapaconins vorlag, so wurde dieses Produkt zur Gewinnung der Acetylverbindung selbst, in Wasser gelöst, die Lösung mit Soda alkalisch gemacht und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Lösung schieden sich beim Verdunsten allmählich farblose, bei 226—228° schmelzende Krystalle aus. Durch wiederholte Umkrystallisation aus Alkohol, worin die Verbindung ziemlich schwer löslich war, stieg der Schmelzpunkt auf 236—237°. Tetraacetylaconin schmilzt bei 231—232°.

Obschon die Schmelzpunkte der Acetylderivate des Japaconins und des Aconins sehr nahe liegen, macht sich doch in dem Aeußeren eine wesentliche Verschiedenheit bemerkbar. Das Acetyljapaconin bildet kompakte, durchsichtige, farblose Krystalle, während das Acetylaconin weiße, seideglänzende Nadeln darstellt.

1. 0,1634 g lieferten 0,3514 g CO_2 und 0,1023 g H_2O.
2. 0,1642 g lieferten 0,3537 g CO_2 und 0,1059 g H_2O.
3. 0,1555 g lieferten 0,3377 g CO_2 und 0,1033 g H_2O.

	Gefunden:		
	1.	2.	3.
C	58,80	58,75	59,23
H	7,02	7,22	7,43

	Berechnet für $C_{25}H_{37}(C_2H_3O)_4NO_9$:	$C_{25}H_{35}(C_2H_3O)_4NO_9$:
C	59,34	59,52
H	7,40	7,11

Aurichlorid. Versetzt man die salzsaure Lösung des Acetyljapaconins mit Goldchlorid, so scheidet sich ein gelber, amorpher Niederschlag aus, welcher sich jedoch durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol leicht in gelbe, bei 253° schmelzende, tafelförmige Krystalle verwandeln läßt. Das Golddoppelsalz des Tetraacetylaconins ist dagegen nicht krystallisierbar.

1. 0,1890 g lieferten 0,2719 g CO_2 und 0,0895 g H_2O.
2. 0,4238 g lieferten 0,0817 g Au.
3. 0,2466 g lieferten 0,0478 g Au.

	Gefunden:		
	1.	2.	3.
C	39,24	—	—
H	5,30	—	—
Au	—	19,28	19,39

	Berechnet für $C_{25}H_{37}(C_2H_3O)_4NO_9, HCl + AuCl_3$:	$C_{25}H_{35}(C_2H_3O)_4NO_9, HCl + AuCl_3$:
C	39,32	39,40
H	4,96	4,77
Au	19,58	19,62

Nach den ermittelten Daten dürfte in dem Acetylderivat des Japaconins eine Tetraacetylverbindung vorliegen, so daß sich das Japaconin in dem Verhalten gegen Acetylchlorid dem Aconin zur Seite stellt.

Aus dem Vorstehenden geht hervor, daß das Japaconitin, im Einklang mit den bezüglichen Angaben von Dunstan und Read, keineswegs identisch mit dem Aconitin der Knollen von *Aconitum Napellus* ist. Die von beiden Basen ermittelten analytischen Daten zeigen jedoch eine so auffällige Uebereinstimmung, daß man hiernach dieselben für isomer halten könnte. Mit dem Jesaconitin der Aconitknollen von Hokkaido zeigt dagegen das Japaconitin der Aconitknollen von Hondo keinerlei Aehnlichkeit. Beide Alkaloide sind durchaus verschieden.

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut in Groningen und dem pharmazeutischen Institut in Bern.

Studien über das Chitin.

Von D. H. Wester.

(Eingegangen den 12. VI. 1909.)

Einleitung.

Die Veranlassung zu vorliegender Arbeit war eine von der Groninger Universität (Holland) ausgeschriebene Preisaufgabe. Diese gründete sich auf den von van Wisselingh entdeckten, empfindlichen mikrochemischen Chitinnachweis, der in botanischer Richtung sehr gute Resultate geliefert hatte und, angesichts der schon von van Wisselingh[86])*) untersuchten tierischen Objekte, hier bei einer weiteren Untersuchung interessante Resultate versprach.

Die Arbeit wurde begonnen im Frühling 1907 im Groninger Pharmazeutischen Laboratorium, und im Herbst 1908 im Berner Institut fortgesetzt.

*) Diese Zahlen beziehen sich auf die Literaturzusammenstellung am Schluß.

Der Name Chitin stammt von Odier[2]) und wurde von ihm im Jahre 1823 dem resistenten Teile der Crustaceen und Insekten gegeben. Odier leitete den Namen ab vom griechischen χιτων (Chiton), welches ein Kleid bedeutet, etwa übereinstimmend mit unserem Hemde. Erst 1894—95 wurde das Chitin im Pflanzenreiche entdeckt (Gilson[77, 78]) und Winterstein[69]). Chitin ist also eine von den ja nicht besonders zahlreichen Substanzen, die sowohl im Pflanzen- wie auch im Tierreiche sich finden**).

Die Chemie des Chitins.

Odier[2]) glaubte, daß das Chitin eine stickstofffreie Substanz sei, und auch Fremy[11]) behauptete viele Jahre später abermals dasselbe und betrachtete sie sogar als mit der Zellulose identisch. Lassaigne[3, 4]), Payen[5]) und Schmidt[7]) wiesen aber schon mit Sicherheit Stickstoff nach, und dem letzteren, wie vielen späteren Autoren verdanken wir eine ganze Reihe Elementaranalysen.

Ueber die chemische Natur des Chitins ist man noch immer nicht im klaren. Es sind zahlreiche, oft sich widersprechende Ansichten über die Struktur des Chitins geäußert worden (Richet[88]), Städeler[14]), Halliburton[54]), Schmidt[7]), Berthelot[16]), Peligot[12]), Krawkow[58]) u. a.); aber erst die Arbeiten von Sundwick[27]), Schmiedeberg[55]) Fränkel und Kelly[96]), Offer[124]) u. a. haben unsere Kenntnisse wesentlich gefördert. Es sei hier nur noch erwähnt, daß man das Chitin jetzt gewöhnlich als ein Acetylderivat des Glucosamins betrachtet. Von Sundwick wurde dem Chitin die Formel $C_{60}H_{100}N_8O_{38}$ zugeschrieben.

Im Jahre 1875 fand Ledderhose[22]) die Tatsache auf, daß das Chitin mit Salzsäure gekocht eine Amidozuckerart bildet[22, 25, 26]). Durch die Arbeiten von Neuberg[94]) wurde später auf analytischem, durch die von Fischer und Leuchs[101]) auf synthetischem Wege die Struktur dieses Glucosamins erschlossen. Unbedingt sicher ist sie aber noch nicht. Das salzsaure Glucosamin wurde auch unter den Spaltungsprodukten anderer, eiweißartiger Körper aufgefunden (Neuberg[94]), Langstein[100]). Es bildet prachtvolle, monokline Krystalle, ohne Krystallwasser, ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

Es sind weiter noch zahlreiche andere Derivate des Chitins hergestellt worden, die aber an dieser Stelle unerörtert bleiben können, weil sogar eine kurze Besprechung uns viel zu weit führen würde. Es sei nur vollständigkeitshalber noch erwähnt, daß außer den genannten Autoren, zumal Tiemann[50]), Breuer, de Bruyn und

**) Besonders interessant ist in dieser Hinsicht die neuerdings von Tschirch, Cederberg und Gauchmann[125]), auch im Pflanzenreiche (Süßholzwurzel), entdeckte Glucuronsäure. Eine Uebersicht der im Tier- und Pflanzenreiche vorkommenden Substanzen findet sich in Tschirch, Handbuch der Pharmakognosie S. 415.

van Ekenstein[83,119]), Fischer und Tiemann[66]), Tiemann und Haarmann[51]) und Fischer und Andreae[105]) mit diesen Derivaten sich beschäftigten.

Erhitzen wir das Chitin bis zur Trockne mit konzentrierter Lauge, so entsteht das Chitosan, eine Verbindung, die offenbar zuerst, und schon im Jahre 1859, von Rouget[15]) aus tierischem Chitin erhalten wurde. Erst im Jahre 1895 stellte Gilson[77]) dieselbe Substanz aus den Pilzwänden dar und beschrieb sie als einen neuen Körper. Das Chitosan ist eine in Wasser und anderen neutralen Lösungsmitteln unlösliche, amorphe, weiße Substanz, die sich aber z. B. in verdünnter Salzsäure in Form des betreffenden Salzes löst. Sehr charakteristisch ist die von Jod und verdünnter Schwefelsäure hervorgerufene prachtvolle Violettfärbung.

Zur Reindarstellung des Chitins wird die rohe Substanz gewöhnlich nacheinander mit verdünnter Säure, Lauge, Alkohol und Aether behandelt (Krukenberg[45]), Gilson[67,77]), Krawkow[58]), Escombe[74]), Müller[109]) u. a.).

Eigene Untersuchungen.

Da Krawkow[58]) annimmt, daß es verschiedene Chitinarten gibt, handelte es sich zuerst darum, zu untersuchen, ob diese Annahme berechtigt ist. Es wurde daher versucht, aus Chitin verschiedener Herkunft salzsaures Glucosamin, Chitosan und deren charakteristische Derivate darzustellen und diese alsdann zu identifizieren. Auf diese Weise wurde festgestellt, daß das Chitin einiger Pflanzen (Peziza aurantia, Agaricus albus, Claviceps purpurea) einerseits, und verschiedener Tiere [Garneelen, Insekten, Skorpione, Spinnen, Myriopoden, Mollusken (Loligo), Bryozoen, Brachiopoden (Lingula), Hydrozoen (Sertularia)] völlig identische Derivate lieferte (wie salzsaures Glucosamin und dessen Benzoat, Chitosan und dessen schwefelsaures Salz), somit selbst auch als identisch betrachtet werden kann. Die Hypothese Krawkow's, die er ja auch nur auf die als hinfällig zu erklärenden Färbungen mit Jod stützt, fand also keine Bestätigung. Die verschiedenen Färbungen mit Jod sind wahrscheinlich den Verunreinigungen (vergl. u. a. Schulz und meine Untersuchung der Mucor Mucedo) oder Zersetzungsprodukten (im Falle der Reinigung) zuzuschreiben.

Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl*), von möglichst reinem Chitin, ergaben folgende Resultate:

---

*) Auch die anderen Stickstoffbestimmungen sind nach Kjeldahl gemacht worden. Asche wurde, wenn anwesend, extra bestimmt.

Fungi (Peziza aurantia)	6,27% N 6,28% N
Myriopoda (Scolopendra)	6,16% N 6,20% N
Mollusca (Loligo)	6,30% N 6,36% N
Brachiopoda (Lingula)	6,39% N
Hydrozoa (Sertularia)	6,11% N 6,13% N

Diese Zahlen liegen nicht sehr entfernt von denen, die frühere Autoren fanden. Es mögen daher die Elementaranalysen des Chitins von früheren Autoren hier zusammengestellt werden.

	C	H	N
C. Schmidt (Insekten und Crustaceen)	46,48—46,80	6,43—6,73	6,54—6,48
Children and Daniell	46,08	5,96	—
Frémy (Crustaceen)	(43,3—43,4)	6,6—6,7	—
Schloßberger (Langusten)	—	—	6,5
Peligot (Seidenraupe)	47,38—48,39	6,90—7,02	6,15—6,30
Städeler (Astacus)	46,32	6,40	6,14
Bütschli	—	—	6,26—7,37
Ledderhose (Crustaceen)	45,04—46,52	6,14—6,96	6,96—7,05
Sundwick	46,78	6,41	—
Araki	46,11—46,35	6,29—6,58	6,01—6,39
Lehmann	46,73	6,49	6,59
Gilson (Fungi)	46,11	6,98	6,17
Mittel	46,55	6,57	6,64

Von verdünnten Säuren und alkoholischer Lauge wird Chitin zwar langsam, immerhin doch schon beträchtlich angegriffen. So hinterblieben u. a., nachdem ich es 6 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt hatte, mit:

Salzsäure (5%) von 0,9852 g	0,9431 g
Essigsäure (5%) von 0,7378 g	0,7200 g
Alk. Kalilauge ($^1/_1$ N.) von 0,8426 g	0,8032 g

Reines Chitin verschiedenen Ursprungs zeigte nie die Eiweißreaktionen: Xanthoprotein-, Biuret- und Millonsche Reaktion.

In der Literatur fand ich vielfach angegeben, daß Chitin eine Jodstärkelösung entfärben solle (Payen[5]), Städeler[14]), Bütschli[21]), Krawkow[58]) u. a.). Diese Angabe hat sich nicht bestätigt, was auch für sehr schwach gefärbte Lösungen zutrifft.

Reindarstellung des Chitins.

Bei der Kontrolle der in der Literatur angegebenen Reinigungsverfahren des Chitins (Gilson[67]), Krawkow[58]), Krukenberg[45]), Müller[109]) u. a.) ging schon hervor, daß bei diesem einerseits zu schwach, meistenteils aber zu stark auf das Chitin eingewirkt wird. Während z. B. nach Gilson[67]) gereinigte Garneelenhäute beim Erhitzen auf dem Wasserbade mit 5% Kalilauge wenigstens noch $^1/_4$ ihres Gewichtes verloren, ist vielfach durch eine zu weit gehende Behandlung mit Lauge schon mehr oder weniger Chitosan gebildet (z. B. bei den Methoden nach Krukenberg[43]), Halliburton[40]), Krawkow[58]), Hegler[98]), eine Tatsache, worauf auch van Wisselingh[86]) schon hinweist. Dies ist sehr wichtig, weil diesem Umstande die Schuld an fast allen unrichtigen Angaben über Chitin beizumessen ist.

Am besten ist es, die Methode zur Reindarstellung des Chitins je nach der Beschaffenheit des Materials abzuändern. So muß z. B. Claviceps purpurea, auch nachdem sie mit Kalilauge behandelt ist, noch viele Stunden mit Aether ausgezogen werden. Es möge hier daher nur das von mir bei den leicht zugänglichen Garneelenschalen benutzte Verfahren in Kürze erläutert werden.

Die Schalen wurden zuerst in der Kälte mit 5% iger Essigsäure behandelt, bis die Kohlensäureentwickelung aufhörte; dann noch etwa 3 Stunden in 5% HCl hingestellt, und schließlich mit einer neuen Menge 5% HCl ungefähr 15 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, dann heiß koliert. Das Cyanokrystallin (Focillon[9]) ist dadurch in den zweiten Farbstoff der Schalen, das Crustaceorubin, übergegangen (Mosely[23]), resp. aus ihren Calciumsalzen (Newbigin[85]) freigemacht. Durch eine jetzt folgende Behandlung mit heißem Alkohol sind sie nun bedeutend leichter zu entfernen. Nachher wird $\pm$ 5 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler mit mehrfach erneuerten Portionen 5%iger Kalilauge erhitzt und diese Einwirkung schließlich noch während einer Stunde mit 10% Lauge wiederholt. Es ist jedenfalls zu empfehlen, hierbei stets mit Jod + verdünnter H_2SO_4 zu kontrollieren, ob sich etwa schon Chitosan gebildet hat. Man koliert dann heiß und wäscht gut aus, trocknet und extrahiert mit Aether, bis dieser nichts mehr aufnimmt. Das auf diesem Wege dargestellte Chitin ist, abgesehen von anorganischen Beimischungen (zumal SiO_2), als ziemlich rein zu betrachten. Etwa gebildetes Chitosan wäre mit verdünnter Säure zu entfernen.

Eine weitere Reinigung durch Lösung in konzentrierten Säuren und Präzipitation durch Verdünnung oder Neutralisation kann

nicht empfohlen werden, da man, abgesehen von dem beträchtlichen Materialverlust, über die hierbei auftretenden Umsetzungen gar nicht im klaren ist.

Die Einwirkung von Lauge auf Chitin.

Bekanntlich entsteht bei der Einwirkung von Lauge auf Chitin unter Umständen Chitosan. Es wurde nun zuerst einmal die Aufgabe gestellt, zu untersuchen, welche Nebenprodukte sich dabei bilden, und welche Zersetzungsprodukte bei einer weiteren Einwirkung auftreten. Lauten doch die Angaben darüber durchaus widersprechend. Zu gleicher Zeit wurde untersucht, ob sich bei diesem Prozeß tatsächlich Indol bildet, wie Krukenberg[43]) behauptet.

Zur Entscheidung dieser Fragen wurde das Chitin in einem Kjeldahl'schen Kolben (= K) mit Lauge im Oelbade erhitzt. Dieser Kolben war verbunden mit einem leeren Erlenmeyerkolben (= E); dieser wieder mit einer mit wenig Wasser beschickten Waschflasche (= W).

I. 5 g Chitin wurden mit ± 70 g 50%iger Kalilauge etwa eine Stunde auf 160° erhitzt. Am freien Ende der Waschflasche entwich von Zeit zu Zeit etwas NH_3. Der Kolbeninhalt war ganz braun geworden. Die Destillationsflüssigkeit in E reagierte stark, das Waschwasser in W schwach ammoniakalisch. Indol konnte nicht nachgewiesen werden. Die alkalische Masse in K wurde nach dem Ansäuern mit Wasserdampf destilliert zur Untersuchung auf flüchtige organische Säuren. Es genüge, hier zu erwähnen, daß ich bei der weiteren Untersuchung auf flüchtige und nichtflüchtige organische Säuren — mit wenigen Ausnahmen — nach der Anleitung von Schoorl[111]) arbeitete. Weiter sei hier gleich erwähnt, daß auf NH_3 geprüft wurde mit Lackmus- und Curcumapapier, Salzsäure, Essigsäure und Hydrargyronitratpapier; und auf Indol mittelst: Fichtenspan + HCl, rauchender Salpetersäure und den neueren Reaktionen von Konto[110]), Böhme und Steensma[116]).

Bei diesem Versuch (I) erwiesen sich von flüchtigen Säuren: Essigsäure und eine geringe Menge Ameisensäure als anwesend; von den nichtflüchtigen: Oxalsäure, neben Spuren Butter- und Weinsäure. Milch-, Zitronen-, Aepfel-, Bernsteinsäure, sowie flüchtige aromatische Säuren konnten nicht nachgewiesen werden. Das Chitin gab starke Chitosanreaktionen.

II. 5 g Chitin wurden mit ± 70 g gesättigter Kalilauge allmählich auf 250° erhitzt. Die Flüssigkeiten in E und W reagierten jetzt viel stärker ammoniakalisch; die in E gab starke, die in W schwache Indolreaktionen. Auch hier hatte sich, wie aber

auch schon bei I., ein intensiv unangenehm riechender Körper gebildet (kein Indol), offenbar aber nur in ganz geringen Mengen.

Es ließen sich in dem Kolbeninhalt (K) Essigsäure, Ameisensäure und Oxalsäure in ziemlich großen Quantitäten nachweisen; daneben ein wenig Wein- und Buttersäure. Von dem Chitin war nur eine zusammengeschmolzene N-freie Masse zurückgeblieben.

III. Es wurden abermals 10 g Chitin mit 100 g 50%iger Lauge allmählich bis 190° erhitzt, jetzt aber von 120° ab das Destillat in 7 Fraktionen (jede 10') aufgefangen. Dabei fand fortwährend Ammoniakentwickelung statt. Destillat 1—4 reagierte nicht, 5 sehr schwach, 6 etwas stärker, 7 ziemlich stark auf Indol.

Es lag nun auf der Hand, andererseits festzustellen, wie lange man Kalilauge von bestimmter Konzentration bei bestimmter Temperatur einwirken lassen darf, ohne daß Chitosan gebildet wird, und wie lange sie einwirken muß, damit vollständige Umsetzung in Chitosan eintritt. Für die Chitosanbildung erhitzte Gilson[67]) auf 180° bis zur Trockne, van Wisselingh[86]) in zugeschmolzenen Röhrchen auf 160°. Weil sich nur nach dem letzteren Verfahren die Versuche vergleichen lassen, wurde dieses bei allen Versuchen angewandt, ausgenommen bei denen bei 100°, welche im Wasserbade am Rückflußkühler stattfanden. Die Röhrchen wurden in das vorher auf die bestimmte Temperatur erhitzte Oelbad gebracht und ebenfalls schnell wieder abgekühlt. Aus allem geht also hervor, daß die Resultate nicht ganz miteinander vergleichbar sind. Es seien hier nur die wichtigsten Ergebnisse dieser Versuche in folgender Tabelle zusammengefaßt:

Konzentration der Kalilauge	Dauer der Einwirkung	Temperatur	Menge des gebildeten Chitosans
10%	12 Stund.	100°	Garnichts
10%	24 Stund.	100°	Einige Stellen des Präparates in Chitosan umgesetzt
20%	12 Stund.	100°	Einige Stellen des Präparates in Chitosan umgesetzt
40%		110°	Nach 10 Min. ganz wenig, nach 40 Min fast alles Chitosan
60%		100°	Nach 15 Min. ein wenig, nach einer Stunde fast alles Chitosan
40%		160°	Nach 4 Min. noch nichts, nach 40 Min. alles Chitosan
60%		160°	Nach 4 Min. ein wenig, nach 20 Min. alles Chitosan
40%		Zimmer-temperat.	Nach 10 Tagen ein wenig, nach 100 Tagen fast alles Chitosan
60%		Zimmer-temperat.	Nach 10 Tagen ein wenig, nach 90 Tagen fast alles Chitosan

Alle Versuche wurden zu gleicher Zeit mit gereinigten Schnitten von Peziza aurantia und mit Daphnias vorgenommen.

Es geht aus dem Vorhergehenden hervor, daß die Möglichkeit der Chitosanbildung bei einer Reinigung des Chitins mit Lauge sehr groß ist, und sie bei fast allen früheren Reinigungsmethoden stattfinden kann oder stattgefunden hat. Jetzt wird daher auch klar sein, warum die Angaben in der Literatur sich so widersprechen, und wie so leicht viele Eigenschaften dem Chitin irrtümlicherweise zugeschrieben worden sind. Ausdrücke wie: „.....durch die konzentrierteste Kalilösung (wird das Chitin).....“ selbst beim Sieden nicht zersetzt (Lehmann) *) und mehrere ähnliche (Beilstein [84]), Henneguy **) u. a., sind jedenfalls zu streichen.

Chitosan $C_{14}H_{26}N_2O_{10}$.

Zur Darstellung von Chitosan verfuhr ich in folgender Weise. Gut gereinigtes Chitin wurde in einem Kjehldahl'schen Kolben mit etwa der achtfachen Menge 50%iger Kalilauge im Oelbade so lange auf 160—170° erhitzt, bis eine kleine Probe sich nach gründlichem Auswaschen vollständig in ($2\frac{1}{2}$—3% iger) Essigsäure löste. Dies ist gewöhnlich nach einer Stunde schon der Fall. Alsdann wurde mit der ganzen Masse auf dieselbe Weise verfahren und das Chitosan aus der Lösung wieder präzipitiert durch Zusatz von Lauge bis zur schwach alkalischen Reaktion.

Ob die Umsetzung des Chitins in Chitosan im Sinne: Chitin + Lauge = Chitosan + Essigsäure (vergl. z. B. Araki [45]) verläuft, scheint mir zweifelhaft, da z. B. fortwährend Ammoniakentwickelung wahrgenommen werden konnte.

Stickstoffbestimmungen ergaben folgende Resultate:

Berechnet für $C_{14}H_{26}N_2O_{10}$	7,32% N
Chitosan aus	
Crustaceen (Garneelen)	7,28% N 7,31% N
Mollusken (Loligo)	7,27% N 7,36% N
Vermes (Seemaus)	7,33% N
Hydrozoa (Sertularia)	7,28% N 7,28% N
Pilze (Peziza aurantia)	7,25% N 7,29% N

*) Lehrb. d. physiol. Chem. Bd. I, Aufl. 2, S. 412.

**) Les insectes 1904.

Elementaranalysen:

Chitosan aus Garneelen (Crustaceen)	43,79% C	6,90% H	7,34% N
	43,88% C	7,06% H	7,37% N
Loligoschulpe (Mollusken)	43,64% C	6,90% H	7,38% N
	43,68% C	6,99% H	7,31% N
Berechnet für $C_{14}H_{26}N_2O_{10}$	43,97% C	6,80% H	7,32% N

Bei der Untersuchung der Löslichkeit des Chitosans in Säuren ergaben sich folgende Resultate. Bekanntlich ist es löslich in verdünnter Salzsäure und Essigsäure, schwer löslich in verdünnter Schwefelsäure. Es ergab sich nun, daß es sich sowohl in den konzentrierten wie in den verdünnten organischen Säuren: Essig-, Oxal-, Aepfel-, Wein-, Zitronensäure usw. löst: von den Mineralsäuren aber eigentlich nur in verdünnter Salzsäure und aus allen Lösungen von konzentrierter Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure präzipitiert wird; aber merkwürdigerweise auch schon von einer z. B. 1%igen Lösung der Schwefelsäure. Diese fast absolute Unlöslichkeit des Chitosansulfats — zumal in sauren Lösungen — ist besonders charakteristisch. In der Wärme sind alle diese Salze leichter löslich, und es gelang mir, durch sehr langsames und sorgfältiges Kühlen, salzsaures und schwefelsaures Chitosan deutlich krystallinisch zu bekommen. Weil die Krystalle aber sehr verschieden sind, je nach der Natur des Lösungsmittels und der Konzentration der Lösung, hatte dies leider für die Charakterisierung wenig Wert.

Nachdem die Krystalle des salzsauren Chitosans verschiedene Male aus Wasser umkrystallisiert waren, schieden sie sich schließlich als ziemlich große Sphärokrystalle aus, die unter dem Polarisationsmikroskop das bekannte Achsenkreuz in schöner Weise aufwiesen.

Die Bildung dieser Salze ist wahrscheinlich auch die Ursache, daß Chitosan, z. B. in konzentrierter HCl, sich „äußerlich" nur sehr langsam verändert. Dies macht auch die Hypothese Araki's [75]), daß sich bei der Glucosaminbildung aus Chitin + HCl als intermediäres Produkt Chitosan bilden soll, unwahrscheinlich. Tatsächlich wurde denn auch z. B. Chitin von 37% HCl innerhalb einiger Stunden vollständig gelöst, während Chitosan sogar nach einigen Tagen äußerlich noch fast ganz unverändert war.

Es lag der Gedanke sehr nahe, zu untersuchen, ob sich im Chitosan auch die primäre Amidogruppe des Glucosamins vorfindet, da letzteres ja aus dem ersteren durch Kochen mit Salzsäure entstehen soll. Bei der Diazotierung wurde wirklich unter N-Entwickelung ein stickstofffreier Körper gebildet. Die Versuche, den

Körper analysenrein zu bekommen, scheiterten aber bis jetzt. Es wurde aber noch volumetrisch nachgewiesen, daß der N des Chitosans sich quantitativ entwickelt.

Das Chitosan (aber nicht das Chitin) ist fähig, eine schwach gefärbte Jodstärkelösung zu entfärben. Kongorot färbt das Chitosan intensiv mit schwer zu entfernender roter Farbe.

Die Löslichkeit des Chitins.

Wie schon da und dort erwähnt wurde, soll das Chitin sich in konzentrierten Mineralsäuren lösen, und nach Looß [44]) weiter auch noch in den Alkalihypochloriten. Krukenberg [45]) tritt aber sehr entschieden dieser Auffassung entgegen, indem er im Gegenteil behauptet, daß: „.....an eine wirkliche Auflösung des Chitins in konzentrierter Salzsäure auch nicht im entferntesten zu denken ist" (S. 484 l. c.). Dieses Urteil steht aber nicht in Einklang mit seinen ein Jahr vorher publizierten Untersuchungen [45]), wo er eben als Reaktion auf Chitin, dessen Löslichkeit in HCl benutzt hat, ...und Fällung des unveränderten Chitins aus dieser Lösung durch Wasserzusatz".

Jedenfalls sind aber Ausdrücke, wie wir sie oft in der Literatur finden, wie: „Chitin, ein Stoff, welcher nur in kochender Schwefelsäure löslich ist" (Hertwig*), S. 140), u. a. nicht im Sinne einer eigentlichen Lösung aufzufassen, denn es läßt sich kein Chitin wieder aus diesen Lösungen zurückgewinnen.

Aus den diesbezüglichen Untersuchungen ging hervor, daß praktisch von einer Löslichkeit in 95% iger H_2SO_4 nicht die Rede sein kann, weil sogar unter Schneekühlung nach einer halben Stunde schon fast alles Chitin zersetzt ist. Zu den diesbezüglichen Versuchen wurde stets reines Chitin verwendet, und die Verdünnung oder Neutralisation der Lösung unter sorgfältigster Kühlung vorgenommen. Oft scheidet sich das Chitin hierbei erst nach einiger Zeit aus.

In salzsaurer (37%iger) und in salpetersaurer (50%iger) Lösung ist das Chitin weit beständiger. Zumal in letzterer Säure löst es sich in kurzer Zeit. Bei Zimmertemperatur konnte nach 3×24 Stunden noch ein wenig unverändertes Chitin präzipitiert werden; als die Lösungen aber in Schnee aufbewahrt wurden, bekam ich sogar nach 8 Tagen noch eine Abscheidung unveränderten Chitins bei der Neutralisation der Lösungen. Diese Versuche wurden wegen eingetretenen Tauwetters nicht weiter fortgesetzt.

*) Die Zelle und Gewebe Bd. I, 1893.

Daß in den Niederschlägen tatsächlich unverändertes Chitin vorlag, ging aus den unveränderten Chitineigenschaften hervor (wie dem Vermögen, Chitosan und salzsaures Glucosamin zu bilden). Für die salpetersauren Lösungen wurde speziell nachgewiesen, daß keine Nitroderivate vorlagen.

Daß immerhin die Zersetzung des Chitins in diesen Lösungen schon bald eine sehr beträchtliche ist, wird aus folgendem Versuch einleuchten:

Aus 0,5136 g Chitin, in Salzsäure (37%ig) gelöst, konnten nach 12 Stunden 0,4563 g unverändertes Chitin zurückgewonnen werden. Aus vergleichenden Versuchen, die hier unerörtert bleiben können, ging aber hervor, daß die Zersetzung bei diesen Versuchen zum Teil erst infolge Wärmeentwickelung bei der Verdünnung eintritt. Zur quantitativen Chitinbestimmung (wie Bernhart[112]) sie anwandte), eignet sich also die Benutzung dieser Löslichkeit nicht gut.

Löslichkeit des Chitins in den Alkalihypochloriten und in Chlorwasser konnte ich nicht bestätigen. Bei gewöhnlicher Temperatur wirken diese Lösungen fast gar nicht ein, bei höherer Temperatur langsam unter Zersetzung. Stets soll man aber von reinem Chitin ausgehen, da, zumal bei der Löslichkeit, die Verhältnisse bei unreinem Material ganz anders liegen.

Es geht also aus dem Vorhergehenden hervor, daß wir bei sorgfältigem Arbeiten zweifellos von einer wirklichen Löslichkeit des Chitins sprechen dürfen.

Stickstoffbestimmungen von salzsaurem Glucosamin ergaben folgende Zahlen:

aus Garneelen (Crustaceen)	6,47% N 6,50% N
aus Sertularia (Hydrozoen)	6,44% N 6,43% N
Berechnet für $C_6H_{13}NO_5.HCl$	6,49% N

Von den Untersuchungen über Nitrochitin sei nur erwähnt, daß ich auf verschiedene Weise versuchte, ein in Alkohol und Aether lösliches Produkt darzustellen (analog dem Collodium), was mir aber bis jetzt nicht gelang.

Von Jodlösungen, ohne oder in Kombination mit Salz- oder Säurelösungen, wird reines Chitin nicht oder nur schwach braun gefärbt, wie verschiedene Versuche zeigten. In der Literatur findet man aber fast stets angegeben, daß es sich mit Jod braun

färbt, welche Farbe bei Zusatz von Schwefelsäure- oder Zinkchloridlösung in Violett umschlagen soll. Früher wurde schon darauf hingewiesen, daß diese unrichtigen Angaben größtenteils auf Chitosanbildung zurückzuführen sind.

Einige Chitingehaltsbestimmungen.

Zu diesen Angaben mag bemerkt werden, daß sie auf scharfe analytische Richtigkeit keinen Anspruch machen können. Ist dies doch überhaupt unmöglich bei einer Substanz, die man nicht einmal mit Sicherheit ganz rein darstellen kann.

Die angegebenen Prozentzahlen beziehen sich auf möglichst reines Chitin, berechnet auf Trockensubstanz des Rohproduktes. Zu den Bestimmungen wurde im allgemeinen das im Kapitel „Reindarstellung des Chitins" angegebene Verfahren herangezogen. Es muß aber noch bemerkt werden, daß man fast bei jedem Material kleine Abänderungen anbringen muß, und daß die Bestimmungen ziemlich viele praktischen Schwierigkeiten darbieten. Gewöhnlich muß nachher die Asche noch bestimmt werden.

Chitingehalt:

Garneelenhäute: durchschnittlich	etwa	21,6%
Cantharides	etwa	10%
Ein eßbarer Pilz (Champignon?)	etwa	7,2%
Ein eßbarer Pilz (Champignon)	etwa	5,14%
Secale cornutum	etwa	4,9%
Sepiaschale	etwa	2%
Oculi cancrorum	etwa	0,9%

Die Verdaulichkeit des Chitins.

Schon Wollf und Haitschek[108]) konstatierten, daß bei Fütterung mit chitinhaltigen Nahrungsmitteln das Chitin qualitativ in den Fäces wiederzufinden ist. Davon habe ich mich denn auch leicht überzeugen können. J. Strasburger[114]) benutzte diese Eigenschaft sogar schon in der kriminellen Chemie, wo sie z. B. bei kriminellem Abortus von großer Bedeutung werden kann. Selbstverständlich würde die Methode bei Heranziehung der Chitosanprobe an Zuverlässigkeit gewinnen.

Interessant schien es mir immerhin noch, die Verdaulichkeit auch einmal quantitativ zu prüfen, zumal in Anbetracht des Nährwertes, der den Pilzen wegen ihres Stickstoffgehaltes beigelegt wird. Es möge hier genügen, zu erwähnen, daß das Chitin sich nach sechsstündiger Einwirkung in künstlichem Magen- und Pankreassaft qualitativ und quantitativ als unverändert erwies. Die Versuche

wurden mit reinem Chitin aus Garneelen und aus Agaricus albus vorgenommen.

Es ist vielleicht nicht ohne Bedeutung, einmal darauf hinzuweisen, daß ein Teil des als Eiweiß berechneten Stickstoffes der Pilze in der Tat dem unverdaulichen Chitin angehört, eine Tatsache, worauf offenbar bis jetzt noch nicht die Aufmerksamkeit gelenkt wurde. Der hohe Nährwert der Pilze wird aber bekanntlich in den letzten Jahren von vielen als sehr zweifelhaft betrachtet (vergl. u. a. Elsner[117]) und Senft*).

Die Verbreitung und Lokalisation des Chitins im Tierreiche.

Da ich bald die Untersuchungen über die Verbreitung und Lokalisation des Chitins im Tierreiche an anderer Stelle zu veröffentlichen beabsichtige, will ich hier nur in Kürze die Hauptresultate erwähnen, damit das Bild dieser Chitinstudien vollständig erscheine.

Außerhalb der Arthropoden wurde offenbar schon im Jahre 1876 von Frorieр[29]) in der Sepiaschale (Mollusken) Chitin nachgewiesen. Zwar sind seine Beweisgründe ebensowenig einwandfrei wie die der früheren Untersucher, aber dennoch haben sich ihre Resultate meistenteils bestätigt. Die Resultate Frorieps wurden dann auch von Krukenberg[47]) und van Wisselingh[86]) bestätigt. Bei den Brachiopoden will u. a. Hilger[35]), bei den Bryozoen Zander[82]) Chitin nachgewiesen haben. Von anderen Autoren wird wieder das Gegenteil behauptet. Krawkow[58]) und Zander[82]) wiesen schon bei vielen Tieren Chitin nach mittels Jod und Chlorzink. Leider können wir uns nicht mit Sicherheit auf die Resultate dieser Arbeiten verlassen, da, wie schon früher hervorgehoben wurde, die von ihnen benutzte Reaktion nicht dem Chitin zukommt. Schließlich sei noch erwähnt, daß Ambronn[53]) bei fast allen Arthropoden und einigen Mollusken, mittels genau derselben Reaktion wie Zander und Krawkow sie benutzten, Zellulose nachgewiesen haben wollen. Eine systematische Untersuchung, sich stützend auf unzweideutige Reaktionen, wurde aber bis jetzt für das Tierreich nicht vorgenommen.

Eigene Untersuchungen.

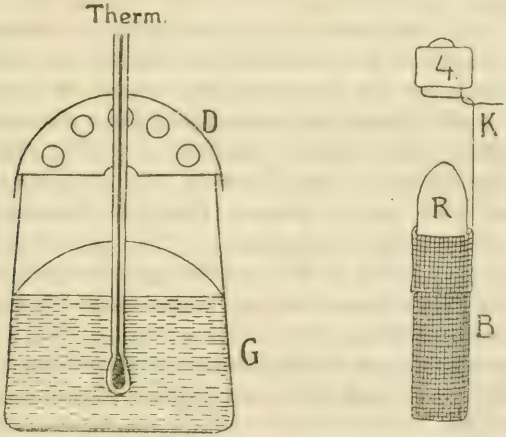
Untersuchungsmethoden.

Der mikrochemische Chitinnachweis van Wisselinghs[86]) war die hauptsächlich von mir angewandte Reaktion auf Chitin. Da Moll in seinem „Handboek der botanischen Micrographie“[120])

*) Ueber ..... einige Nahrungsmittel ..... etc., Pharm. Praxis 1907, S. 5.

und in seiner Uebersicht über die Fortschritte der Mikroskopie seit 1870 [118]) eine Beschreibung von dem allgemeinen Prinzipe gibt, van Wisselingh selbst ja auch seine Methode noch kurz beschrieben hat, mögen hier einige Bemerkungen genügen.

Die kleinen Präparate werden in an beiden Enden zugeschmolzenen Glasröhrchen (*R*), von etwa 7 mm Durchmesser, in konzentrierter Lauge im Oelbade (*G*) erhitzt. Sie werden dazu von einem Kupferdrahtmantel (*B*) geschützt und mittelst des gebogenen Kupferdrahtes (*K*) in die Oeffnungen des Deckels (*D*) aufgehängt. Weiteres wird wohl aus der Figur einleuchten.



Für die Kalilauge erweist sich in fast allen Fällen eine etwa 60^{0}_{0}ige Lösung am zweckmäßigsten. Man soll das Bad langsam und gleichmäßig auf ungefähr 160° C. erhitzen, und die Temperatur des Bades, je nach der Beschaffenheit der Objekte, bis 20 Minuten auf dieser Temperatur halten. Nun läßt man das Bad erkalten, nimmt die Röhrchen heraus, schneidet sie knapp über dem Flüssigkeitsniveau ab und leert die Präparate in ein Uhrglas aus, indem man den Inhalt ausfließen läßt. Die Röhrchen werden mit starkem Alkohol nachgespült und auch die Präparate mit jener Flüssigkeit ausgewaschen. Erst nachdem die Lauge entfernt ist, darf man die Präparate weiter mit Wasser auswaschen. van Wisselingh [86]) hat sich diese Methode ausgedacht, da er wahrnahm, daß viele Präparate zerflossen, wenn sie direkt in Wasser gebracht wurden. Ein vorsichtiges Auswaschen dauert zwar bis einige Stunden, ist aber eine unbedingte Notwendigkeit.

Ganz kleine Präparate habe ich stets in kleinen Reagenzröhrchen ausgewaschen, wobei schließlich der Bodensatz untersucht wurde. In einem einzelnen Falle (Bakterien) habe ich damit eine Zentrifugation verknüpft.

Nachdem nun die ausgewaschenen Objekte auf ein mit wenig Wasser betupftes Objektglas gebracht waren, und ein Deckglas darauf gelegt ist, läßt man verdünnte Jodlösung zufließen. Nach einiger Zeit saugt man diese weg und setzt verdünnte Schwefelsäure hinzu. War ursprünglich Chitin anwesend, so ist dies bekanntlich in Chitosan umgesetzt worden, welches sich auf obige Weise behandelt, prachtvoll violett färbt. Verdünnte Jod- und H_2SO_4-Lösungen sind den konzentrierten vorzuziehen. Es wurden eine $^1/_5$%ige Jod- und eine 1%ige Schwefelsäure-Lösung benutzt.

Oft enthalten die Präparate so viele Farbstoffe, daß die Violettfärbung nicht sicher zu erkennen ist. van Wisselingh[86]) benutzte zu ihrer Entfernung eine verdünnte Chromsäurelösung. Auch Behandlung mit warmer, verdünnter ($\pm$ 5%) Kalilauge und zumal mit Chlorwasser ($\pm$ 3%) leisteten mir oft gute Dienste.

Man soll sich weiter unterm Deckglas überzeugen, ob die Präparate in verdünnter Essigsäure ($+$ 3%) ganz oder doch zum Teil löslich sind, wie van Wisselingh dies angibt.

In vielen Fällen habe ich mich weiter noch überzeugt, ob das zu untersuchende Material:

1. Resistent gegen konzentrierte HCl und leicht löslich in 50%iger HNO_3 ist, und sich aus dieser Lösung unverändert präzipitieren läßt.

2. Ob es auch nach der Behandlung mit Kalilauge starke Stickstoffreaktion gibt, und aus essigsaurer Lösung mit 1%iger H_2SO_4 ein Niederschlag sich bildet.

3. Ob durch Kochen mit konzentrierter HCl salzsaures Glucosamin sich bildet.

Untersuchungen.

Es wurden von allen Stämmen des Tierreiches Exemplare möglichst vieler verschiedener Gruppen zur Untersuchung herangezogen.

Es sei im voraus noch erwähnt, daß die Tiere erst sorgfältigst präpariert, und erst kleine Unterteile (z. B. des Darmes) auf Chitin untersucht wurden, da andernfalls die Resultate unzuverlässig sind.

Bei allen Arthropoden erwies sich das Hautskelett mit sämtlichen Anhängen, nebst den Respirationsorganen, stets chitinhaltig. Bei den Arachnoideen kommt im Darmkanal nur bei

einigen Spinnen Chitin vor, nicht aber in dem der Skorpione. Die Angabe von Ray-Lankester[36], daß das Endoskelett der Skorpione aus Chitin bestehen soll, hat sich nicht bestätigt. Der Darm der Myriopoda ist ganz oder zum Teil mit Chitin ausgekleidet. Die Angaben Vogt's und Yung's[71], die Tracheen der Myriopoda sollen sich in Lauge lösen, haben sich als unrichtig erwiesen. Bei den Insekten war der Darmkanal bei einigen Arten ganz (Periplaneta, Melolontha), bei anderen, mit Ausnahme des Ventriculus (Dityscus), mit einer Chitinschicht überzogen. Bei den Crustaceen (Astacus) war der ganze Darm mit Chitin ausgekleidet. Auch der Penis, die Schale und der Stiel von Lepas anatifera erwiesen sich chitinhaltig.

Bei den Mollusken ist die Verbreitung des Chitins noch unregelmäßiger. Am stärksten ist hier das Vermögen der Chitinproduktion bei den Cephalopoden entwickelt, wo Schale, Kiefer, Radula und ein Teil des Darmes (Loligo) mächtige Chitinablagerungen darstellen. In den Kiefern und den Radulae kommt auch bei den anderen Klassen Chitin vor. Die Schalen enthalten aber nur ausnahmsweise Chitin (Pecten, Mya), und dann noch in kleinen Quantitäten. Merkwürdig ist zumal die oft starke Chitinhaut der Sipho (Mya), während diese sich in anderen Fällen (Petricola) völlig chitinfrei erwies. Im Kiemenskelett von Anodonta, das nach Vogt und Yung[71] aus Chitin bestehen soll, konnte diese Verbindung nicht aufgefunden werden. Ebensowenig konnten die Angaben, daß die äußere Haut der Spermatophoren von Sepia, und die, daß das innere Skelett von Sepia aus Chitin bestehen sollen, bestätigt werden.

In der als Conchiolin beschriebenen Substanz der Mollusken liegt meiner Meinung nach wahrscheinlich nicht ein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch mehrerer Substanzen vor. Etwas ähnliches läßt sich von dem Spongin behaupten.

Bei den Echinodermata fehlt das Chitin vollständig.

Von den Vermes kommt offenbar nur der Klasse der Annelides das Vermögen der Chitinproduktion zu. Hier sind die Borsten wie die Tentakel stets, merkwürdigerweise aber in einzelnen Fällen (Lumbricus, Aphrodite) auch der Darm chitinhaltig. Die Haut enthält kein Chitin. Die Angabe Ehlers[18], die Haut der Priapulus bestehe aus Chitin, dürfte somit wohl als unrichtig betrachtet werden.

Die Brachiopoden zeigen große Unregelmäßigkeit betreffend des Chitinvorkommens. Die Schale, Borste und der Stiel von Lingula enthielten viel Chitin, während es in der Schale von einer Testicardine-Brachiopodenart völlig fehlte.

Bei den Bryozoen besteht nur die Cuticula der sogenannten Cystide stets aus Chitin, ausgenommen bei einer Uebergangsart zu den Vermes (Phoronis).

Von den fünf untersuchten Klassen der Coelenterata wurde nur bei den Porifera ein wenig, bei den Hydrozoa viel Chitin aufgefunden. Bei den ersteren erwiesen sich zumal die Gemmulae, bei den letzteren das Periderm chitinhaltig.

Bei sämtlichen untersuchten Protozoa und Vertebrata fehlte das Chitin.

Untersuchungen über das Vorkommen des Chitins in den Eierschalen einiger Invertebrata, in der Seide und in dem Byssus von Mytilis lieferten negative Resultate. Somit können die vielen Angaben über das Chitin der Eierschalen der Invertebraten (vergl. u. a. Neumeister[74]), Jäger[34]), Halliburton[54]), wenigstens in dem weiten Sinne, nicht richtig sein. Auch Tichomiroff[42]) bewies ja schon, daß die Eierschalen von Bombix mori aus einer anderen Substanz bestehen.

Nach Griffiths[59]) soll die Haut einiger Puppen von Lepidopteren aus „pupine" bestehen, einer von dem Chitin sehr abweichenden Substanz. Dies konnte nicht bestätigt werden, da in allen untersuchten Fällen gewöhnliches Chitin aufgefunden wurde.

In Widerspruch mit den Behauptungen Ambronn's[53]), habe ich in keinem der untersuchten Arthropoden und Mollusken Zellulose nachweisen können.

Ueber die Verbreitung und Lokalisation des Chitins im Pflanzenreiche.

Erst im Jahre 1894—95 ist das in physiologischer und chemischer Hinsicht so interessante Chitin im Pflanzenreiche aufgefunden worden. Seine Verbreitung scheint sich auf die Pilze zu beschränken, bei denen es aber viel vorkommt, und hier die Zellulose der höheren Pflanzen zu vertreten scheint.

Daß früher (Schloßberger und Döpping[6]) u. a.), wie auch noch bis in die letzte Zeit (Richter[30]), Dreyfuß[70]), Mangin[90]) u. a.) bei den Pilzen vielfach fälschlich Zellulose nachgewiesen wurde, ist auch hier wieder meist dem Chitosan beizumessen, das sich bei der Reinigung mit Lauge bildete, wie schon van Wisselingh[86]) nachwies. Zwar wurde auch schon im Anfange des 19. Jahrhunderts beobachtet, daß diese „Zellulose" von der der höheren Pflanzen bedeutend abwich. (Fremy[11]), de Bary[35]), Richter[30]).) Daher wurde sie sogar mit verschiedenen anderen Namen belegt (Fungine: Braconnot[1]); Metazellulose: Fremy[11]);

Pilzzellulose: de Bary[35]); Mycin: Tschirch[128]), aber die Idee, daß es sich jedenfalls nur um eine Modifikation der gewöhnlichen Zellulose handle, hat man doch nie recht fallen lassen wollen.

Erst im Jahre 1893 kamen Gilson[67]) und Winterstein[61]) fast gleichzeitig zu dem Schlusse, daß es sich bei den Pilzwänden doch um eine ganz andere Substanz handele. Beide Autoren haben dann ihre Untersuchungen fortgesetzt und kamen wieder fast gleichzeitig zu der Entdeckung, daß viele Pilzzellwände Chitin enthalten, das identisch mit dem der Tiere ist. Die Identität zwischen beiden Substanzen wurde mittels der Derivate festgestellt; von Winterstein[69]) mittels des salzsauren Glucosamins, von Gilson[67, 77]) zumal, indem er aus beiden, durch Erhitzen mit Kalihydrat und Wasser, identische Verbindungen bekam, die er „mycosine" nannte. Diese Substanz ist, wie wir schon erwähnten, das Chitosan.

Leider eignete sich das Gilson'sche[67]) Verfahren zur Umwandlung in Chitosan nicht dazu, um die Lokalisation dieser Verbindung innerhalb der einzelnen Pilze nachzuprüfen, weil es uns das Intaktbleiben der Gewebe nicht sichert. Es gelang aber van Wisselingh[86]) eine wichtige Abänderung der Reaktion in einfacher Weise anzubringen, nach der Methode, die wir schon oben ausführlich besprochen haben. In seiner Publikation vom Jahre 1898 wurden von van Wisselingh[86]) die Resultate niedergelegt, welche seine ausführlichen Untersuchungen über die Verbreitung und Lokalisation des Chitins bei den Pilzen lieferten. van Wisselingh untersuchte etwa 100 Pilze. Bei einigen Abteilungen wurde überhaupt kein Chitin aufgefunden, und es zeigte sich, daß in diesen Fällen die Zellwände Zellulose enthalten (Saprolegniaceen und Peronosporeen); bei den anderen Familien aber kommt Chitin sehr allgemein vor, und bildet, zumal bei den höheren Pilzen, wie bei den Zygomyceten, einen wichtigen Teil der Zellwand. Sowohl in vegetativen — wie auch in Reproduktionsorganen wurde Chitin nachgewiesen. Die offizinellen Pilze Polyporus officinalis, P. fomentarius und Secale cornutum enthalten alle ziemlich viel Chitin.

Kurze Zeit vor der Untersuchung van Wisselingh's wurden von Escombe[81]), und im Jahre 1905 nochmals von Müller[109]), einige Lichenen einer makrochemischen Untersuchung unterworfen. Da die Resultate der drei Untersucher nicht miteinander in Einklang stehen, werden wir später noch darauf zurückkommen. Dies gilt ebenfalls von den Mangin'schen[90]) Untersuchungen, der in den Mucoraceen Zellulose aufgefunden haben will, während sie nach van Wisselingh[86]) Chitin enthalten. Weiter behauptet Emmerling[91]), daß die Sorbosebakterien, Hegler[98]) und Kohl[129]), daß die Cyanophyceen Chitin enthalten.

Zu erwähnen bleibt mir nur noch übrig, daß merkwürdigerweise der mikrochemische Chitinnachweis van Wisselingh's offenbar nur in einem einzelnen Falle von Shibata[104]) und, wie es scheint, in einigen Fällen von Kohl[129]) benutzt wurde.

Eigene Untersuchungen.

Wie schon gesagt, ist die Lokalisation und die Verbreitung des Chitins bei den Fungi schon ausführlich studiert worden [86]), so daß in dieser Richtung nur wenig mehr zu arbeiten war. Nur blieb es immerhin interessant, einige Gruppen ausführlicher zu untersuchen, neue Gruppen zur Untersuchung heranzuziehen, zu prüfen, ob auch außerhalb der Gruppe der Pilze Chitin vorkommt, und schließlich die zweifelhaften Fälle zu studieren.

Zuerst wurden einige, zum Teil auch schon von van Wisselingh untersuchte Pilze studiert, nämlich:

Mucor mucedo: Sporangienträger, Sporangien, Columella und Mycelium geben alle starke Chitinreaktionen.

Xylaria hypoxylon: enthält einen schwer zu entfernenden Farbstoff. Hyphen stark chitinhaltig.

Pezizza aurantia: Die verschiedenen Schichten des Myceliums geben, wie die Asci und Paraphysen, starke Chitosanreaktion. Die Sporen enthalten aber kein Chitin.

Xylaria polymorpha: Die Hyphen, auch die des pseudoparenchymatischen Teils, die einen schwer zu entfernenden Farbstoff enthalten, geben schöne Chitosanreaktionen. Aus den Sporen und Paraphysen konnte aber der Farbstoff nicht so vollständig entfernt werden, daß eine deutliche Violettfärbung eintrat. Die Resultate stimmen vollständig mit denen van Wisselingh's überein.

Mycelia sterilia.

Von dieser botanisch besonders interessanten Gruppe, die in chemischer Hinsicht noch sehr wenig bekannt ist, wurden folgende Exemplare aus fünf verschiedenen Unterabteilungen untersucht: Sclerotium bulbatum DC.; Ectostroma parvimaculatum Oud.; Ozonium auriconum L. K.; Rhacodium nigrum L. K.; Hypha membranacea P.; Xylostroma giganteum Tode. — In allen untersuchten Arten konnte leicht Chitin aufgefunden werden, und offenbar bildet es einen Hauptbestandteil der meisten Wände.

Lichenen.

Die Lichenen, die wegen ihrer Symbiose besondere Eigenschaften besitzen, sind auch in Hinsicht auf die Zusammensetzung ihrer Zellwände sehr verschieden von den eigentlichen Pilzen. Kommt doch das Chitin in den Hyphen der Flechten bisweilen gar nicht oder nur in ganz minimalen, dann aber wieder in großen Quantitäten vor. Es wurden folgende Lichenen untersucht:

Evernia flavicans Fr.; E. prunastri; Parmelia parietina; P. stellaris L.; P. latissima; P. fraxinea Ach.; P. probosidea var. corallina Müll.; Cladonia rangifera; C. squamosa Hoffm.; C. gracilis Fr.; C. gracilis macrocesas Flk.; C. cornucopoides Körber; Usnea barbata L. florida L.; U. barbata L. var. articulata Schr.; Lecanora Haideni.-Jnck.; L. rubina Ach.; Lecidea incana Flk.; Hematomma ventosum L.; H. coccineum; Ramalina calicaris L. var. caniculata Fr.; R. anseps Nil.; Urceolaria scruposa L.; Partellaria pallescens; Roccella tinctoria; Sphaerophorus compressus Rabenh.; Sticta (?) macrophylla; Diploicea vellea β-depressa Fr.; Gyrophora jupatum L.; Solorina crocea L.; Cornicularia aculeata Ehrenberg; Evernia vulpina L.; Pertusia communis var. γ-fraginea; Sterocaulon corallinum; Imbricaria saxatilis Korb.

Bei der Untersuchung der Lichenen tritt eine Komplikation ein, da die Wände bisweilen eine bedeutende Menge Lichenin enthalten, das die Chitosanreaktion zweideutig machen kann. Man soll daher die Objekte erst stets in Glyzerin auf 300° erhitzen (in zugeschmolzenen Röhrchen), wobei sich das in Alkalihydrat unlösliche Lichenin löst. Dann kann man weiter wie gewöhnlich auf Chitin untersuchen.

Die Flechten verhalten sich, betreffend ihres Chitingehaltes, recht verschieden, wie auch van Wisselingh bei den von ihm untersuchten Flechten konstatierte. Bei einigen fehlt das Chitin ganz (Cetraria islandica, C. nivalis, Bryopogon). Im allgemeinen enthalten aber die Hyphen mehr oder weniger Chitin, und bestehen die Gonidienwände aus Zellulose (mit Ausnahme der von Peltigera). Aber eben die Menge des Chitins ist sehr verschieden. Während sie z. B. bei Peltigeraarten, Ramalina calicaris, Lecanora rubina, Steraucolon, Solorina, Cladoniaarten sehr bedeutend ist, ist sie bei Evernia prunastri, Imbricaria, Sticta, Usneaarten u. a. nur ganz gering. Dazwischen kommen alle möglichen Uebergänge vor. Sogar bei verschiedenen Arten einer und derselben Gattung schwankt der Chitingehalt der Hyphen oft stark. Während z. B. Cetraria islandica und nivalis gar kein Chitin enthalten, bildet es bei C. Phalunensis und hiascensis einen ziemlich wichtigen Bestandteil der Hyphen. Analog verhalten sich z. B. Evernia prunastri und E. flavicans; Parmelia fraxinea, P. probosidea und P. stellaris, P. latissima, P. parietina, indem nämlich die ersteren stets wenig, die letzteren stets eine bedeutende Menge Chitin enthielten.

Auch in verschiedenen Teilen des Thallus und bei verschiedenen Exemplaren derselben Art, fand ich die Verhältnisse

oft sehr verschieden. Im allgemeinen will es mir vorkommen, als ob die Menge des Chitins in denselben Flechtenhyphen sehr wechseln kann, was vielleicht mit Standort, Alter oder anderen Umständen in Zusammenhang steht. Daraus läßt sich vielleicht auch erklären, daß die in der Literatur angegebenen Untersuchungen abweichende Resultate lieferten.

Während z. B. Escombe[81]) zweifelt, ob Peltigera canina wohl echtes Chitin enthalte, fanden van Wisselingh[86]) und ich viel Chitin darin.

In Cladonia rangiferina soll nach van Wisselingh kein, nach Müller[109]) und meiner Untersuchung ein wenig Chitin vorkommen. Evernia prunastri ist nach Escombe chitinfrei, enthält aber nach van Wisselingh und mir eine geringe Menge dieser Substanz.

Wie schon erwähnt, bestehen die Gonidienwände stets aus Zellulose. Nur in denen der Peltigera canina konnte diese Verbindung nicht nachgewiesen werden; es konnte aber ebensowenig bestätigt werden, daß sie Chitin enthalten, wie Kohl[129]) dies behauptet. Meine Resultate stimmen genau mit denen van Wisselingh's[86]) überein, der hier ebensowenig Zellulose auffand. Auch die von Kohl[129]) bestrittene Tatsache, daß diese Gonidien sich bei der Erwärmung in Kalilauge auf 300° lösen, fand ich stets bestätigt.

Mucoraceae.

Wie ich in der historischen Uebersicht schon erwähnte, fand van Wisselingh[86]) in den Wänden einiger Mucoraceen Chitin auf, Mangin[90]) Zellulose neben einigen anderen Substanzen. Leider sind die Untersuchungsmethoden von Mangin zu kurz gefaßt wiedergegeben, als daß sich seine Versuche kontrollieren ließen. So ist z. B. nicht herauszufinden, ob möglicherweise eine Umwandlung in Chitosan kann stattgefunden haben, wo erwähnt wird, daß die Zellulosereaktionen: „... surtout après l'action de la potasse caustique en solution alcoolique ..." deutlich hervortraten. Bekanntlich reagiert Mangin hauptsächlich mit Farbstoffen. Zu erwähnen ist noch, daß Mangin, obschon er angibt, Zellulose gefunden zu haben, doch allerhand Abweichungen konstatiert, z. B. die Schwerlöslichkeit in Kupferoxydammoniak.

Von den Mucoraceen stand mir lebendes Material von Mucor mucedo und Phycomyces nitens zur Verfügung. Mit Jod allein oder mit Jod + H_2SO_4 färbte sich erstere rotviolett. Diese Farbe ist jedoch leicht auszuwaschen und rührt weiter nicht von der Zellulosereaktion her, weil sie gar nicht blau ist, und sowohl mit

Jod allein wie mit 1—75% H_2SO_4 auftritt. Phycomyces färbte sich, auf dieselbe Weise behandelt, gar nicht.

Das Material wurde nun nach zwei Methoden gereinigt, erstens durch Erhitzen in Glyzerin auf 300° in zugeschmolzenen Röhrchen, zweitens durch Behandlung mit Kalilauge. Die erstere Methode ist nach van Wisselingh's[96]) diesbezüglichen Untersuchungen eine der besten Reinigungsmethoden für Zellulose. Die so gereinigten Mucorhyphen färbten sich mit Jod + H_2SO_4 nicht mehr rotviolett; höchstens ein wenig braun. Ebenso verhielt sich Phycomyces.

Die mit Lauge (wie bei der Chitosandarstellung) behandelten Präparate färben sich mit Jod + H_2SO_4 (1%) prachtvoll violett und sind, was Mucor betrifft, leicht löslich in (2½%) Essigsäure. Phycomyces löst sich aber nur sehr langsam und unvollständig. Mit Jod + 76%iger H_2SO_4 läßt sich neben dem Chitosan keine Zellulose nachweisen.

Zum Schlusse wurde noch frisches und gereinigtes Material während zwei Tagen mit gut wirksamem Kupferoxydammoniak behandelt. Es war nichts in Lösung gegangen, und das frische Material färbte sich auch jetzt noch rötlich-violett mit Jod (+ H_2SO_4). Beide Präparate erwiesen sich stark stickstoffhaltig.

Aus dem vorher Gesagten geht also hervor, daß die zwei untersuchten Mucoraceen ziemlich viel Chitin und keine Zellulose in den Wänden enthalten, somit nur die Angabe van Wisselingh's bestätigt werden konnte. In den Wänden von Mucor mucedo kommt eine sich mit Jod rot färbende Substanz vor (Glycogen?), die bei der obigen Behandlung mit Glyzerin verschwindet.

Cyanophyceen.

In seinem Botanischen Praktikum sagt Strasburger[103]): „In den Membranen der Cyanophyceen, die Heterocysten ausgenommen, ist Chitin nachgewiesen worden. Erst nachdem einige Cyanophyceen schon untersucht waren, fand ich die wahrscheinliche Herkunft dieses Zitates in einer Publikation Hegler's[95]). Hegler sagt, daß die Wände der von ihm untersuchten Nostocaceae, Lyngbyaarten u. a., nach gründlicher Reinigung mit tierischem Chitin übereinstimmten.

Auch Kohl[129]) neigt einer ähnlichen Auffassung zu.

Von mir wurden Nosta pruniformis, N. Gunnerae, Anabaena Azollae, Scytonema Myochrous, eine Gloeocapsa- und eine Oscillariaart untersucht. In allen diesen Arten habe ich weder Chitin, noch Zellulose nach den, z. B. bei den Mucoraceen, ausführlicher be-

schriebenen Verfahren auffinden können. Ueber das Widersprechende der Arbeiten von van Wisselingh und Kohl sei auf die Lichenen verwiesen, wo schon davon die Rede war. Es würde immerhin interessant sein, wenn diese Gruppe auch von anderen noch einmal genau studiert würde.

Myxomycetae.

van Wisselingh[86]) untersuchte drei Arten dieser Gruppe und fand in der einen Chitin (Plasmodiophora brassicae), in der anderen Zellulose (Didymium squamulosum), in der dritten (Fuligo septica) keine dieser beiden Substanzen. — Für das Studium der Myxomyceten können besonders die Monographien von Massee[57]) und Lister[68]) empfohlen werden.

Untersucht wurden folgende Arten möglichst verschiedener Familien: Tubulina cylindrica DC.; Didymium cernuum Nees; Lycogala flavo-fuscum Rost.; L. terrestre Fr.; Arcyria nutans Grev.; Trichia varia P.; Fuligo septica Gmel.; Leocarpus fragilis Rost.; Physarum virescens Ditm.; Stemonitis fusca Duby; S. ferruginea Ehrenb.; Comatricha obtusata Preuss.; Plasmodiophora brassicae.

Es sei hier für diejenigen, die sich später mit den Myxomyceten auch beschäftigen wollen, darauf aufmerksam gemacht, daß sich bei den Untersuchungen verschiedene Schwierigkeiten darbieten, zumal fast alle mit fremden Hyphen durchwuchert sind. Von allen den genannten Arten konnte nur in den Sporen von Plasmodiophora Chitin aufgefunden werden, was van Wisselingh da ja auch schon nachwies. Die Myxomyceten lieferten also nicht die Verschiedenheit, welche sich angesichts der oben erwähnten Ergebnisse van Wisselingh's erwarten ließen, und die Plasmodiophora gehört ja vielleicht nicht einmal zu den Myxomyceten[106]).

Bakterien.

Die Angaben über die Zusammensetzung der Bakterienwände lauten sehr widersprechend. Einige Autoren (u. a. Dreyfuß[70]) behaupten, sie sollen Zellulose, andere (u. a. Emmerling[91]), Iwanoff) sie sollen Chitin, wieder andere sie sollen keine dieser beiden Substanzen enthalten (van Wisselingh[86]), Aronson).

Es wurden Colibakterien und Staphylococcus aureus untersucht. Der Inhalt der Röhrchen von den Chitosanversuchen wurde in ausgezogenen Reagenzgläsern in Alkohol ausgegossen, und weiter ausgewaschen, indem stets nach Zentrifugation die obere Flüssigkeit erneuert wurde. In den beiden Bakterienarten konnte weder Chitin noch Zellulose nachgewiesen werden.

Um zu untersuchen, ob das Chitin auch außerhalb der Fungi verbreitet ist, wurden schließlich noch einige Vertreter verschiedener Klassen untersucht. Von folgenden Arten wurden verschiedene vegetative und reproduktive Teile untersucht: Chara Species; Fucus vesiculosus; Carageen; Marchantia polymorpha; Sphagnumarten; Mnium hornum, Salvinia natans; Equisetum arvense. — In keinem Falle wurde Chitin aufgefunden; nur in den Kapselzellen von Mnium fand ich, in etwa zehn untersuchten Exemplaren, stets einen kleinen Pilz.

Auch die Auskleidungen der Vittae einiger Umbelliferenfrüchte (Fenchel und Kümmel) erwiesen sich chitinfrei.

Am Schlusse möchte ich noch einmal besonders hervorheben, was ich auch in den betreffenden Kapiteln schon erwähnte, nämlich, daß meine Untersuchungen durchaus mit den Resultaten van Wisselingh's[86]) übereinstimmen, und daß ich da, wo sich gegenteilige Angaben in der Literatur vorfanden, stets die van Wisselingh'schen Ergebnisse bestätigt fand.

Die ausführliche Arbeit erscheint gesondert im Druck.

Literatur.

Abkürzungen: **A.** = Lieb. Annal. d. Chem. u. Pharm.; **B.** = Ber. d. d. chem. Ges.; **C.** = Comptes rendus; **Ph.** = Ztschr. f. physiol. Chem.; **Zo.** = Ztschr. f. wissensch. Zoologie; **Bo.** = Ztschr. f. wissensch. Botanik; **C. P.** = Annales de Chim. et de Physique; **Sc.** = Quaterly Journ. of microsc. Science.

[1]) 1811, C. P., S. 265. [2]) 1823, Mém. d. l. Soc. d'Hist. nat. de Paris I., S. 35. [3]) 1843, Journ. f. prakt. Chem. 29, S. 323. [4]) 1843, C. 16, S. 1087. [5]) 1843, C. 17, S. 227. [6]) 1844, A. 52, S. 116. [7]) 1845, A. 54, S. 298. [8]) 1846, Mém. prés. à l'Acad. d. Sc. de France T. IX., S. 21. [9]) 1851, C. 33, S. 384. [10]) 1852, Wiegmann's Arch. f. Naturgesch. 18. Jhrg., I., S. 25. [11]) 1855, C. P. (3), 43, S. 93. [12]) 1858, C. 47, S. 1034. [13]) 1858, C. 47, S. 227. [14]) 1859, A. 11, S. 21. [15]) 1859, C. 48, S. 792. [16]) 1859, C. P. 56, S. 150. [17]) 1862, Chem. Unters. d. Agaricus muscarius L. [18]) 1862, Zo. II., S. 218. [19]) 1868, Med.-chem. Unters., Heft 4, S. 586. [20]) 1872, Pflüger's Arch. f. Physiol. 5, S. 320. [21]) 1874, Reichert u. Dubois-Reymond's Arch. f. Anat. u. Physiol., S. 362 (nach Krukenberg). [22]) 1876, B. 9, S. 1200. [23]) 1877, Sc. 17, S. 12. [24]) 1877, B. 10, S. 1131. [25]) 1878, Ph. 2, S. 213. [26]) 1880, Ph. 4, S. 139. [27]) 1881, Ph. 5, S. 385. [28]) 1881, Sc., S. 504. [29]) 1881, vergl. Stud. I. Reihe, V. Abt., S. 21—28. [30]) 1881, Sitzungsber. d. K. K. Akad. Wien 83, Abt. I, S. 494. [31]) 1882, Proc. of the Royal Soc. of London, No. 221. [32]) 1882, vergl. Stud. II. Reihe. I. Abt., S. 58. [33]) 1882, Mitt. d. Zool. Stat. in Neapel 3, S. 391. [34]) 1883,

Encyklopädie d. Naturwissensch. 7. [35]) 1884, vergl. Biologie u. Morph. d. Pilze. [36]) 1884, Sc. [37]) 1884, B. 17, S. 241. [38]) 1884, Ztschr. f. Biologie 20, S. 307. [39]) 1885, Proc. Roy. Soc. of London 38, S. 75. [40]) 1885, Sc. (U. S.) 25, S. 173. [41]) 1885, B. 18, S. 1414. [42]) 1885, Ph. 9, S. 518 u. 566. [43]) 1885, Jenaische Ztschr. f. Naturw. 19 (N. F. 12) Suppl., S. 130. [44]) 1885, Zoolog. Anzeiger 8, S. 330. [45]) 1885, Zoolog. Anzeiger 8, S. 412. [46]) 1885, Trans. of the zool. Soc. of London XI., S. 311. [47]) 1885, B. 18, S. 989. [48]) 1886, Ztschr. f. Biologie Bd. 22, S. 480. [49]) 1886, vergl. Stud. I. Reihe, V. Abt. [50]) 1886, B. 19, S. 49. [51]) 1886, B. 19, S. 1257. [52]) 1888, Lehrb. d. prakt. vergl. Anatomie Bd. I. [53]) 1890, Mitt. d. Zoolog. Stat. Neapel, S. 475. [54]) 1891, Textbook of chem. Physiology and Pathology. [55]) 1891, Arch. f. experim. Path. u. Pharmakolog. 28, S. 355. [56]) 1892, Ph. 16, S. 413. [57]) 1892, A monograph of the Myxogastres, London. [58]) 1892, Ztschr. f. Biologie 29, S. 177 (N. F. 11). [59]) 1892, C. 115, S. 320. [60]) 1892, Feestnummer d. Ned. Maatsch. t. bevord. d. Pharmacie. [61]) 1893, Ber. d. d. botan. Ges. 11, S. 441. [62]) 1893, C., S. 816. [63]) 1893, La Cellule t. IX., 1e fasc. [64]) 1893, Lehrb. d. vergl. Entw.-Gesch. d. wirbellosen Tiere, Spez. Teil. [65]) 1894, Ph. 19, S. 521. [66]) 1894, B. 27, S. 138. [67]) 1894, La Cellule t. XI., 1e fasc., S. 7. [68]) 1894, A monograph of the Mycetozoa etc. [69]) 1894, B. 27, S. 3113. [70]) 1894, Ph. 18, S. 358. [71]) 1894, Lehrb. d. prakt. vergl. Anatomie Bd. II. [72]) 1894, B. 27, S. 3329. [73]) 1895, B. 28, S. 82. [74]) 1895, Lehrb. d. Physiol. Chemie. [75]) 1895, Ph. 20, S. 498. [76]) 1895, Ber. d. d. botan. Ges., S. 65. [77]) 1895, C., Mai. [78]) 1895, B. 28, S. 821. [79]) 1895, Ph. 21, S. 134. [80]) 1896, B. 29, S. 1392. [81]) 1896, Ph. 22, S. 228. [82]) 1897, Pflüg. Arch. f. Physiol. 66, S. 545. [83]) 1897, Kon. Akad. v. Wetensch. te Amsterdam 2 Jan. [84]) 1897, Handbuch d. organ. Chem. Bd. III, S. 576. [85]) 1897, Journal of Physiology 21, S. 237. [86]) 1898, Bo. 31, S. 619. [87]) 1898, B. 31, S. 2193. [88]) 1898, Dictionaire d. Physiol. [89]) 1898, B. 31, S. 2476. [90]) 1899, Journ. de Botan. 13, S. 209, 276 etc. [91]) 1899, B. 32, S. 541. [92]) 1900, Ph. 29, S. 124. [93]) 1900, Ph. 31, S. 49. [94]) 1901, B. 34, S. 3965. [95]) 1901, Ph. 34, S. 157. [96]) 1901, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Wien, Abt. II. [97]) 1901, B. 321, S. 3840. [98]) 1901, Bo. 36, S. 292. [99]) 1901, Geillustr. woordenboek d. Nederl. taal. [100]) 1902, B. 35, S. 176. [101]) 1902, B. 35, S. 3787. [102]) 1902, B. 35, S. 4009. [103]) 1902, Botan. Prakt., Aufl. 5. [104]) 1902, Bo. 37, S. 643. [105]) 1903, B. 36, S. 2587. [106]) 1903, Ztschr. f. angew. Mikrosk. 8, S. 300. [107]) 1903, B. 36, S. 24. [108]) 1904, Pflüg. Arch. f. Physiol. 104, S. 162. [109]) 1905, Ph. 215, S. 265. [110]) 1906, Chem.-Ztg., Rep., S. 318. [111]) 1906, De analyse d. meest voorkomende zuren, enz. [112]) 1906, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm., S. 321. [113]) 1906, Verslag v. d. staat d. Nederl. zeevisscheryen. [114]) 1907, Zentralbl. f. Gynäkologie 49. [115]) 1907, Klassen und Ordn. d. Tierreichs Bd. III, Abt. 2. [116]) 1907, Zentralbl. f. Bakteriologie. [117]) 1907, Die Praxis des Chemikers. [118]) 1908, Progressus rei botanicae II., S. 28. [119]) 1899, Receuil d. trav. chim. d. Pays-Bas et d. l. Belg.

18, S. 77. [120]) 1907, Handbook d. botanische micrographie. [121]) Todds Cyclop. of anat. a. physiol. 2, S. 282 (nach Ledderhose). [122]) Sylloge fungorum omnium hucusque cognitorum, Vol. VII. [123]) Sylloge fungorum omnium hucusque cognitorum, Vol. XIV. [124]) 1908, Chem. Centralbl., Referat. [125]) 1908, Arch. f. Pharmacie. [126]) 1904, Les insectes. [127]) 1900, De nederlandsche Insecten. [128]) 1889, Angew. Pflanzenanatomie. [129]) 1903, Ueber die Organ. u. Physiol. d. Cyanophyceenzelle usw., Jena.

Mitteilung aus dem Universitätslaboratorium
für angewandte Chemie von E. Beckmann zu Leipzig.

Ueber die quantitative Bestimmung des Kampfers im offizinellen Kampferspiritus.

Von Ernst Deußen.

(Eingegangen den 1. VII. 1909.)

Der natürlich vorkommende Kampfer, auch Japankampfer genannt, hat seit einigen Jahren einen Konkurrenten in dem künstlichen (synthetischen) Kampfer erhalten, der aus Terpentinöl (Pinen) nach verschiedenen Verfahren gewonnen wird und in chemisch reinem Zustande optisch inaktiv ist, während der Japankampfer in 20% alkoholischer Lösung nach E. Beckmann ein spezifisches Drehungsvermögen ($[\alpha]_D$) von $+ 44{,}22^0$ besitzt. Aussehen, Schmelzpunkt (178°), Löslichkeit, Geruch und Geschmack sind bei beiden Kampferarten ziemlich gleich. Dagegen gibt bei der Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure der Japankampfer die d-Kampfersäure vom Schmp. 187°, der künstliche eine optisch inaktive Kampfersäure, die einen Schmelzpunkt von 202—203° besitzt[1]). In physiologischer Hinsicht verhalten sich — nach den Untersuchungen von Langaard und Maaß[2]) — die beiden Kampferarten verschieden, und zwar insofern, als die pharmakologische Wirkung des inaktiven Kampfers eine etwas stärkere ist als die des d-Kampfers. Nach Versuchen von J. Hämäleinen[3]) ist die Wirkung des d- und i-Kampfers auf das Froschherz kaum

[1]) Vergl. E. Schmidt, Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie 1907, II., 2, 1246. Von anderen wird der Schmelzpunkt noch höher (bis 208°) angegeben.

[2]) Therapeut. Monatshefte 1907, 20, 573.

[3]) Vergl. Berichte von Schimmel & Cie. 1909, I., 115.

merkbar verschieden. Immerhin kann es nicht gleichgültig sein, ob zu therapeutischen Zwecken Japankampfer oder künstlicher (synthetischer) verwendet wird. Aus diesem Grunde und in der Erwägung, daß die Prüfungsvorschriften des Deutschen Arzneibuchs (4. Ausgabe) bezüglich des Kampferspiritus keine Unterscheidungsmerkmale für den zur Lösung benutzten Kampfer enthalten, schien es mir von allgemeinem Interesse zu sein, den Kampferspiritus der Apotheken auf die Kampfersorte hin zu untersuchen. Ist es doch auch eine bekannte Tatsache, daß der künstliche Kampfer um ca. 10% billiger im Preise ist als der Japankampfer.

Die Prüfung des offizinellen Kampferspiritus erstreckt sich nach dem D. A.-B. IV. auf die Fällbarkeit des Kampfers durch Wasser in Flockenform, auf die Bestimmung des spezifischen Gewichts (0,885—0,889 bei 15° C.) und auf die Ermittelung des vorgeschriebenen Gehalts an Kampfer (= 10%) in der Weise, daß eine dauernde Ausscheidung des Kampfers aus 10 g Kampferspiritus von 15° C. beginnen soll, nachdem mindestens 4,6 ccm oder höchstens 5,3 ccm Wasser von der gleichen Temperatur zugesetzt worden sind. Daß diesen Anforderungen des D. A.-B. auch ein Kampferspiritus, aus künstlichem Kampfer dargestellt, entsprechen kann, ist wohl klar. Die Prüfungsvorschrift des D. A.-B. weist hier eine Lücke auf. Den vorgeschriebenen Gehalt des Kampferspiritus an Kampfer (d-Kampfer) kann man genau nur durch eine polarimetrische Bestimmung ermitteln, vorausgesetzt natürlich, daß reiner Kampfer bei der Darstellung benutzt worden ist[1]). Wie ich durch Versuche feststellte, beträgt der Drehungswinkel α eines vorschriftsmäßig hergestellten Kampferspiritus (also 10% Kampfer enthaltend) im Mittel $+ 6^{0}\,54'$ bei einer Rohrlänge von 2 dcm und $+ 3^{0}\,27'$ im 1 dcm-Rohre (Temperatur = 17° C.)

Zur Untersuchung gelangten Proben von Kampferspiritus (im Gewicht von 20—25 g) aus 23 Apotheken und ein größeres Quantum, von einer Großdrogenhandlung bezogen, die anerkanntermaßen galenische und chemische Präparate an Apotheken liefert, dieses Quantum führte die Signatur: Spiritus camphoratus Ph. G. IV.

Von jeder dieser 24 Proben wurde der Drehungswinkel α (im 2 dcm-Rohre) bestimmt und ferner ermittelt, wie viel Kubikzentimeter Wasser nötig waren, um aus 5 g Kampferspiritus von der gleichen Temperatur eine dauernde Ausscheidung von Kampfer herbeizuführen. Wie ich mich durch Kontrollversuche

[1]) Bei meinen Untersuchungen ist mir ein Fall begegnet, wo ein nicht ganz reiner d-Kampfer zur Darstellung des offizinellen Kampferspiritus verwendet worden war.

überzeugte, erhält man auch bei Anwendung von 5 g statt der vorgeschriebenen 10 g Kampferspiritus genügend übereinstimmende Werte. Bei einigen Proben erschien es mir angebracht, auch das spezifische Gewicht festzustellen. Diese Bestimmung erfolgte in einem Ostwald'schen Pyknometer, das annähernd 3 g Wasser faßte.

Meine Untersuchungen ergaben, daß von den 23 Proben aus Apotheken fünf (wahrscheinlich aus Großdrogengeschäften bezogen) mit mehr oder weniger reinem künstlichen (synthetischen) Kampfer hergestellt worden waren und ebenfalls die eine Probe, direkt aus der Großdrogenhandlung bezogen[1]).

Die Vorschrift des D. A.-B., daß aus 10 g Kampferspiritus die dauernde Ausscheidung des Kampfers durch 4.6—5,3 ccm Wasser erfolgen soll, hat meines Erachtens vor allem den Zweck, zu ermitteln, ob der Gehalt an Kampfer 10% beträgt. Die Voraussetzung für die Genauigkeit dieser Bestimmung ist, daß der verwendete Spiritus den Gehalt von 90—91.2 Vol.-pCt. besitzt und daß zur Kampferlösung genau die vorschriftsmäßige Menge Wasser gegeben wird. Ist nun bei der Darstellung der spirituösen Kampferlösung und beim Verdünnen derselben mit Wasser nicht ganz genau verfahren worden, so wird man bei der Ausscheidungsmethode des D. A.-B. je nach dem Alkoholgehalt des zu untersuchenden Kampferspiritus mehr oder weniger Kubikzentimeter Wasser zur dauernden Fällung benötigen, man wäre dann geneigt, anzunehmen, der betreffende Kampferspiritus enthielte entweder weniger als 10% oder mehr als 10% Kampfer. Auf Grund dieser Prüfungsmethode hätte ich bei einigen Proben Kampferspiritus zu einer solchen irrtümlichen Annahme gelangen können, wenn nicht der polarimetrische Befund klipp und klar gezeigt hätte, daß der vorschriftsmäßige Gehalt an Kampfer vorhanden war, daß nur der Alkoholgehalt entweder zu niedrig oder zu hoch war.

Da diese Prüfungsvorschrift des D. A.-B. nach meinen Beobachtungen nicht ganz frei von Mängeln und auch von Härten ist, arbeitete ich eine Methode aus, nach der man den im Kampferspiritus enthaltenen Kampfer durch Abscheidung mittels Ammonsulfatlösung (nach dem Prinzip des Aussalzens ätherischer Oele aus wässeriger Lösung) direkt zur Wägung bringt. Man verfährt hierbei folgendermaßen:

5,00 g des zu untersuchenden Kampferspiritus werden in einem Erlenmeyer-Kölbchen von 50 ccm Fassungsvermögen auf einer Wage, die 0,01 g sicher anzeigt, genau abgewogen und hierzu

[1]) Vergl. auch die Tabelle am Schlusse dieser Abhandlung.

20 g einer kaltgesättigten wässerigen Ammonsulfatlösung[1]) und darauf unter Umschwenken des Kölbchens 30 g Wasser zugegeben. Die Genauigkeit der beiden letzten Wägungen braucht nur 0,1 g betragen.

Man verschließt das Kölbchen mit einem Korken, schüttelt dasselbe zur Verteilung des ausgeschiedenen Kampfers noch einige Male vorsichtig um und setzt es in einen Eisschrank, worin man es ca. 12 Stunden stehen läßt. Nach Verlauf dieser Zeit filtriert man nach den Regeln der quantitativen Analyse den ausgeschiedenen Kampfer durch ein glattes Filter (Durchmesser = 7 cm) ab und wäscht ihn mit 70—90 g Wasser unter Anwendung einer Spritzflasche aus[2]). Hierdurch soll der Kampfer in die Spitze des Filters gespült werden. Eine Probe des Waschwassers wird mit $BaCl_2$ + HCl auf Sulfat untersucht. Baryumchlorid darf nicht sofort eine Trübung hervorrufen. Wenn erst nach zwei Sekunden die Trübung von $BaSO_4$ auftritt, so ist das Auswaschen als beendigt anzusehen. Man drückt nun mit einem an der Spitze etwas umgebogenen Nickelspatel den größten Teil des breiartigen Kampfers gelinde zusammen, so daß er eine zusammenhängende Masse in Form eines Kegels bildet. Der Trichter wird, mit dem Uhrglase bedeckt, beiseite gestellt; währenddem wird auf der Wage ein Kartenblatt (etwa von der Größe einer Postkarte) zusammen mit einem kleinen Uhrglase genau (auf 0,01 g genau) tariert. Hierauf wird auf einen sauberen unglasierten Tonteller, wie er zu organisch-chemischen Präparaten benutzt wird, der Kampfer mit dem Nickelspatel in mäßig dünner Schicht aufgestrichen. Das Aufstreichen hat wegen der Flüchtigkeit des Kampfers in fein verteiltem Zustande nach Möglichkeit schnell zu erfolgen. Derselbe wird hierauf mit einem Uhrglase (Durchmesser = 10—12 cm) eine Minute lang bedeckt stehen gelassen, dann quantitativ mittels Nickelspatels, Pinsels und stumpfen Federmessers auf das tarierte Kartenblatt gebracht, mit dem tarierten Uhrglase bedeckt und sofort gewogen.

---

[1]) Ammonsulfat wird in einem passenden Glaskolben mit einer zur Lösung unzureichenden Menge destillierten Wassers übergossen und das Ganze dann ca. 30 Minuten auf siedendem Wasserbade unter öfterem Umschütteln des Kolbens erhitzt. Man läßt erkalten, und nach 6—10 Stunden ist die Ammonsulfatlösung gebrauchsfertig, d. h. man hat vom ungelösten Ammonsulfat nur klar abzuziehen. — 100 Teile Wasser von 100° lösen 97,5 g $(NH_4)_4SO_2$; vergl. E. Schmidt, Pharm. Chem., Anorg. Teil, S. 605.

[2]) Anm. Der Trichter ist nach jedesmaligem Aufgießen von Wasser mit einem passenden Uhrglase zu bedecken.

Aus 5,00 g von mir selbst hergestellten offizinellen Kampferspiritus erhielt ich 0,47—0,48 g verhältnismäßig trockenen Kampfer (theor. = 0,50 g). Hierzu ist zu bemerken, daß der so gewonnene Kampfer Spuren von Wasser enthält. Der Gehalt daran schwankt, wenn man sich an obige Vorschrift genau hält, in engen Grenzen bei den verschiedenen Versuchen und ist als Ausgleich für den Verlust an Kampfer zu betrachten, der in der wässerig-alkoholischen Flüssigkeit trotz Aussalzens gelöst bleibt. Geringe Verluste entstehen u. a. auch durch Verdampfen des Kampfers, worauf im folgenden hingewiesen wird.

Die Genauigkeit dieser Kampferbestimmung ist nach meinen Beobachtungen 4—6%. Nach dieser Methode sind die am Schlusse dieser Arbeit in einer Tabelle wiedergegebenen Kampferbestimmungen gemacht worden. Es läßt sich aber die Methode zweckmäßig noch vereinfachen und zwar dergestalt, daß man dem Gemische von 5,00 Kampferspiritus und 20 g gesättigter Ammonsulfatlösung anstatt der 30 g Wasser 30 g kleiner abgespülter Eisstücke allmählich und unter öfterem Umschwenken des Kölbchens zusetzt. Sobald die Eisstücke bis auf wenige geschmolzen sind, filtriert man den feinverteilten Kampfer in der oben angegebenen Weise ab. Als Waschwasser benutzt man Wasser von 0°. Die Verwendung von Eisstücken und Eiswasser empfiehlt sich besonders dann, wenn die Temperatur des Arbeitsraumes 17° C. überschreitet. Die Fehlergrenze bei Bestimmungen, die bei einer Zimmertemperatur von 20 und 21° C. ausgeführt wurden, betrug dann 9%.

Den aus dem Kampferspiritus isolierten Kampfer kann man weiter untersuchen. Er muß vollständig und schnell sich in Alkohol lösen; die Lösung darf nur durch zarte Papierfäserchen schwach getrübt sein, auf keinen Fall Mineralbestandteile absetzen. Beim Erwärmen in einem Reagenzglase muß der Kampfer ohne Rückstand sublimieren, beim Erhitzen mit konzentrierter Salpetersäure zu der d-Kampfersäure vom Schmp. 187° oxydiert werden. Diese Oxydation ist natürlich nur dann erforderlich, wenn man nicht im Besitze eines Polarisationsapparates ist. In diesem Falle nimmt man 5 g Kampfer in Arbeit und übergießt ihn in einem sogenannten Acetylierungskölbchen[1]), dessen Ansatzrohr entweder durch Anbringen einer Glasröhre verlängert worden ist oder einen Liebig'schen Kühler besitzt, mit 40 ccm Salpetersäure (durch Mischen von 24 ccm HNO_3 vom spez. Gew. 1,42 mit 16 ccm Wasser herzustellen) und

[1]) Vergl. die Figur im Gildemeister-Hoffmann, Aeth. Oele, S. 263, oder die Angaben im E. Schmidt, Pharm. Chem. II., 2, S. 1245.

erhitzt das Gemisch ungefähr 50 Stunden (= fünf Arbeitstage) auf siedendem Wasserbade. Die Kampfersäure scheidet sich nach Verlauf dieser Zeit, oft schon etwas früher, krustenförmig in der Säuremischung ab. In diesem Falle filtriert man nach Erkalten der Flüssigkeit die festgewordene Säure ab, wäscht sie mit wenig Wasser ab und krystallisiert sie aus heißem Wasser um. Zur weiteren Reinigung führt man sie mittels Soda in das Natriumsalz über, zerlegt dasselbe durch verdünnte Salzsäure und krystallisiert die ausgeschiedene Säure aus heißem Wasser um. Nach dem Trocknen bestimmt man den Schmelzpunkt. War das Ausgangsmaterial natürlicher (d-) Kampfer, so liegt der Schmelzpunkt bei 187°[1]); bestand aber der untersuchte Kampfer aus künstlichem, also inaktivem, so findet man den Schmelzpunkt der Säure zu 204° oder 205°. Die d-Kampfersäure muß in benzolischer oder alkoholischer Lösung das polarisierte Licht deutlich nach rechts drehen, während sich die i- (oder razemische) Kampfersäure aus künstlichem Kampfer nahezu optisch inaktiv verhält.

Die oben beschriebene Gehaltsbestimmung von Kampfer in der auf Seite 309 u. f. angegebenen Modifikation könnte zweckmäßig der Ausscheidungsmethode des D. A.-B. IV durch Wasser als eine dieselbe ergänzende Prüfung beigefügt werden. Die Ausscheidungsmethode nach dem D. A.-B. wird man u. a. auch aus dem Grunde beibehalten müssen, weil bei Gegenwart von Methylalkohol (Holzgeist) im Kampferspiritus die dauernde Fällung des Kampfers durch Wasser zeitiger als wie vorgeschrieben eintritt.

Für unbedingt notwendig halte ich die Aufnahme der polarimetrischen Bestimmung des Kampferspiritus in der neuen Ausgabe des D. A.-B. Auf die Notwendigkeit der Bestimmung der optischen Drehung für die Prüfung der offizinellen ätherischen Oele haben u. a. Schimmel & Cie. und letzthin von Soden[2]) hingewiesen. Dieser durchaus berechtigten Forderung wird sich die Pharmakopöekommission bei der Bearbeitung der 5. Ausgabe des Deutschen Arzneibuchs wohl nicht entziehen können.

Die Ergebnisse, die bei der Untersuchung der 24 Proben Kampferspiritus erhalten wurden, sind in nachstehender Tabelle wiedergegeben. In den einzelnen Kolumnen derselben sind diejenigen Daten, welche nach meiner Ueberzeugung im Ernstfalle zu beanstanden wären, durch fetten Druck hervorgehoben. Weiterer Erläuterungen bedarf die folgende Tabelle nicht.

[1]) Oder auch um 1° niedriger.

[2]) Ueber die offizinellen ätherischen Oele (Vorschläge für das neue Deutsche Arzneibuch, editio V). Pharm. Ztg. 1909, No. 25.

Bezeichnung der Apotheke (A) bezw. Drogenhandlung (D)	Drehungswinkel α des Kampferspiritus (bei 2 dcm Rohrlänge)	Farbe des Kampferspiritus (bei 2 dcm Rohrlänge)	5 g Kampferspiritus erforderten zur dauernden Ausscheidung des Kampfers an Kubikzentimetern	Kubikzentimeter, auf 10 g Kampferspiritus umgerechnet (4,6—5,3 ccm Wasser nach D. A.-B.)	Spez. Gewicht 0,885–0,889 15° nach D. A.-B	Geruch beim Verdampfen des Kampferspiritus auf Filtrierpapier	Aus 5 g Kampferspiritus isolierter Kampfer nach der oben beschriebenen Methode in Grammen
A. 1	+ 5° 15′	farblos	4,24 15°	8,48	—	—	—
2	+ 4° 30′	trübe	2,47 16°	4,94	0,8867 15°	—	0,46—0,47
3	+ 0° 14′	farblos	2,15 16°	4,30	0,8857 16°	—	—
4	+ 6° 35′	„	2,85 15°	5,70	—	—	—
5	+ 0° 0′	„	2,5 16°	5,00	0,8835 16°	—	—
6	+ 5° 53′	„	2,28 14°	4,56	0,89066 17°	—	0,39
7	+ 6° 33′	„	2,01 16°	4,02	—	—	0,48
8	+ 6° 4′	„	2,83 15°	5,66	—	—	—
9	+ 1° 40′	gelblich	1,93 16°	3,86	0,8885 16°	—	0,43
10	+ 6° 30′	gelblich, trübe	2,30 16°	4,60	0,8883 17°	—	—
11	+ 5° 15′	farblos	1,97 16°	3,94	—	—	0,36
12	+ 6° 1′	„	1,88 14°	3,76	—	—	—
13	+ 6° 37′	„	2,40 14°	4,80	0,8885 16°	nach Aldehyden	—
14	+ 6° 23′	„	2,74 14,5°	5,48	0,8792 16°	—	—
15	+ 5° 26′	gelblich	2,60 14,5°	5,20	0,88896 15°	—	0,35
16	+ 6° 53′	farblos	2,38 14°	4,76	0,8846 17°	—	—
17	+ 6° 38′	„	2,40 14°	4,80	0,88406 17°	—	—
18	+ 6° 43′	„	2,48 14°	4,96	0,8839 17°	—	—
19	+ 6° 54′	„	2,02 14°	4,04	—	—	—
20	+ 0° 22′	schwach gelbl.	1,96 16°	3,92	—	—	—
21	+ 0° 11′	gelbbraun	2,10 16°	4,20	—	—	—
22	+ 6° 43′	gelbbraun	2,46 16°	4,92	—	—	—
23	+ 7° 0′	gelbbraun	2,75 16°	5,50	—	—	—
D. 2	+ 0° 7′	farblos	2,05 15°	4,10	—	—	0,45
Vergleichslösung nach D. A.-B. hergestellt 1. 10% Kampfer	+ 6° 54′	farblos	2,50 16°	5,00	—	—	0,48
2. 8% Kampfer	+ 5° 15′	„	—	—	—	—	0,34

Mitteilung aus dem pharmazeutisch-chemischen Institute der Technischen Hochschule zu Braunschweig.

Kohlenstoffdoppelbindung und Kohlenstoff-stickstoffbindung.

(I. Mitteilung.[1])

Von Hermann Emde.

(Eingegangen den 9. VI. 1909.)

Eine einfache Kohlenstoffstickstoffbindung (C.N) ist, wenn sie unter dem Einflusse einer benachbarten Kohlenstoffdoppelbindung (C:C) steht, häufig lockerer als sonst. Dafür finden sich in der chemischen Literatur zahlreiche Beispiele, sowie vereinzelt direkte Hinweise.

A. Kombination C:C.N.

Für die Fälle, in denen die Kohlenstoffstickstoffbindung der Kohlenstoffdoppelbindung unmittelbar benachbart ist (Schema C:C.N), ist dieser Einfluß der Kohlenstoffdoppelbindung auf die Festigkeit der Kohlenstoffstickstoffbindung durch Arbeiten aus den letzten Jahren bis zu einem gewissen Grade geklärt.

Im Jahre 1905 schlossen nämlich J. von Braun und A. Steindorff[2]) aus dem Vergleiche des Verhaltens von Tetrahydropicolin, Methyltetrahydropicolin, dem Wallach'schen[3]) Imin und Conicein, daß die in diesen Basen vorkommende Gruppierung C:C.N einen labilen Charakter besitzt: „Die Bindung zwischen dem Stickstoff und dem die Aethylenbindung tragenden Kohlenstoffatom ist eine viel lockerere, als man es gewöhnlich bei Alkylderivaten des Ammoniaks findet, und kann, wenn der Stickstoff entsprechend beladen ist (mit dem Benzoylrest, der Nitroso-, der Methylgruppe), durch Anlagerung von Wasser aufgehoben werden.“ Daraus ergab sich dann die Frage, ob die Gruppierung N.C:C oder allgemein N.C:X oder N.C:X in allen Fällen eine leichte Auflösbarkeit der N.C-Bindung bedinge. Die Amide $>N.C\overset{O}{<}_{R,}$ Thioamide $>N.C\overset{S}{<}_{R,}$ Amidine $>N.C\overset{N.R}{<}_{R}$ und

[1]) Aus der gleichbetitelten Habilitationsschrift.

[2]) Berl. Ber. 1905, **38**, 3106.

[3]) Liebig's Ann. 1899, **309**, 28; 1901, **319**, 104.

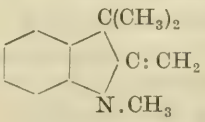
Cyanamide $>N.C:N$ wurden als Beispiele herangezogen; bei ihnen allen kann die Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff durch hydrolytisch, zum Teile schon schwach wirkende Mittel aufgehoben werden, während eine Entfernung dieser mehrfachen Bindung aus der nächsten Nähe des Stickstoffs (z. B. in $>N.CH_2.COCH_3$, $>N.CH_2.CN$ usw.) sie wieder völlig stabil macht.

In bezug auf die weitere Frage, wie weit auch alle Basen mit dem Komplex C:C.N eine leichte Auflösbarkeit der N.C-Bindung (bei entsprechender Beladung des Stickstoffs) aufweisen, wurde es als zurzeit unmöglich bezeichnet, sich ein klares Bild von der Sachlage zu schaffen.

Hier kommt nach J. von Braun und A. Steindorff von Verbindungen ohne ringförmige Struktur, da das „Vinylamin" wohl eher als Aethylenimin aufzufassen ist, lediglich das Neurin $OH(CH_3)_3N.CH:CH_2$ in Betracht; die bekannte unter $N(CH_3)_3$-Abspaltung verlaufende Zersetzung des Neurins in wässeriger Lösung dürfte wohl wesentlich durch hydrolytische Abspaltung des Vinylrestes bedingt sein.

Die bis hierher von J. von Braun und A. Steindorff herangezogenen Beispiele betreffen ausschließlich nicht ringförmige Verbindungen oder mit anderen Worten solche mit C.N- und C:C-Bindung in offener Kette; in den Schlußsätzen der zitierten Arbeit gehen die Autoren jedoch auch auf Basen ein, welche eine C.N-Bindung im Ringschluß enthalten.

Bei diesen liegen nach ihnen die Verhältnisse sehr verschieden; bei vielen (z. B. den von Ladenburg[1]) und von Wolffenstein[2]) erhaltenen tetrahydrierten Pyridinbasen) ist das Verhalten bisher zu wenig untersucht, bei anderen, z. B. dem Pyrrol, Indol und deren Derivaten, ist von einer Lockerheit der N.C.-Bindung nichts wahrzunehmen, bei noch anderen, z. B. der aus Indol entstehenden sogenannten Fischer'schen Base[3])



findet man kurze Andeutungen über ein abnormes Verhalten bei der Alkylierung und gegenüber der salpetrigen Säure.

---

[1]) Berl. Ber. 1887, **20**, 1645.
[2]) Berl. Ber. 1892, **25**, 2777; 1893, **26**, 2991; 1895, **28**, 1459.
[3]) Liebig's Annal. 1887, **242**, 348.

„Es ist", so führen J. von Braun und A. Steindorff im weiteren aus, „im allgemeinen zu erwarten, daß die in einem stickstoffhaltigen Ringe herrschenden Spannungsverhältnisse (Anordnung der einfachen und doppelten Bindungen, Zahl und Art der Seitenketten) auf die Stabilität des Systems N.C: C von großem Einflusse sein werden, daß ferner vielleicht eine zu C: C konjugierte Doppelbindung den auflockernden Einfluß dieser letzteren auf die Bindung N.C ganz oder teilweise aufhebt. Es wird jedenfalls noch einer großen Zahl von Untersuchungen bedürfen, um mit Sicherheit zu entscheiden, ob das System N.C: C im allgemeinen locker gebaut ist und nur besondere Einflüsse es stabil machen können, oder umgekehrt, ob von einer allgemeinen, dem System als solchen innewohnenden Tendenz zum Auseinandergehen nicht die Rede ist und nur in einigen wenigen Fällen durch die ganze Konfiguration des Moleküls eine Auflockerung der N.C-Bindung hervorgerufen wird."

E. Mohr[1]) fügte dann in einem Aufsatze: „Welche Substanzen enthalten eine leicht lösbare, einfache Kohlenstoffstickstoffbindung?" den Beispielen, die in der von Braun-Steindorff'schen Arbeit aufgezählt wurden, weitere hinzu von solchen Verbindungen, die in ihrem molekularen Bau dem noch unbekannten Vinylamin

$$CH_2: CH.NH_2$$

sehr ähnlich sind; er machte in hohem Maße wahrscheinlich, daß die geringe Festigkeit der N.C-Bindung hauptsächlich, wenn nicht ausschließlich, durch die unmittelbar benachbarte Kohlenstoffdoppelbindung bedingt sei, aber nicht, oder kaum, durch die Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff, wie sie sich in Gestalt einer Carbäthoxyl- bezw. Carboxylgruppe in fast allen von ihm angeführten Beispielen findet.

B. Kombination C: C. C. N.

Veranlaßt durch die Ausführungen E. Mohr's habe ich nun in einer kleinen Notiz[2]) bereits darauf hingewiesen, daß auch eine der Kohlenstoffstickstoffbindung nicht unmittelbar benachbarte olefinische Doppelbindung (Schema C: C.C.N) leichte Abspaltbarkeit des Stickstoffkomplexes bedingen kann. Bei Versuchen zur Synthese des Ephedrins[3]), die ich vor mehreren Jahren auf

[1]) Journ. pr. Chem. (2), 1907, **75**, 749.
[2]) Journ. pr. Chem. (2) 1907, **76**, 509.
[3]) Arch. d. Pharm. 1906, **244**, 269—299.

Veranlassung von E. Schmidt-Marburg durchführte, stellte sich nämlich heraus, daß sich die olefinische Doppelbindung im Styryl-trimethyl-ammoniumchlorid: $C_6H_5.CH:CH.CH_2.N(CH_3)_3Cl$. gegenüber Anlagerungsversuchen auffallend passiv verhält. Im Hinblicke auf das Verhalten der Zimmtsäure: $C_6H_5.CH:CH.COOH$, deren olefinische Doppelbindung unter dem Einflusse von Natriumamalgam leicht Wasserstoff anlagert, so daß Hydrozimmtsäure $C_6H_5.CH_2.CH_2.COOH$ entsteht, wurde daraufhin das Verhalten des Styryl-trimethyl-ammoniumchlorids gegen Natriumamalgam untersucht. Hier bleibt jedoch die Doppelbindung erhalten; aus Styryl-trimethyl-ammoniumchlorid: $C_6H_5.CH:CH.CH_2.N(CH_3)_3Cl$. bildet sich nicht Phenylpropyl-trimethyl-ammoniumchlorid: $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.N(CH_3)_3Cl$. Trotzdem wird Wasserstoff angelagert; das quartäre Ammoniumsalz spaltet sich nämlich in Phenylpropylen und Trimethylamin im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5.CH:CH.CH_2.N(CH_3)_3Cl + H_2 = C_6H_5.CH:CH.CH_3 + N(CH_3)_3 + HCl.$$

Gegen unterchlorige Säure verhält sich Styryl-trimethyl-ammoniumchlorid nun aber ähnlich wie Zimmtsäure; es entsteht ein Chlorhydrin; dieses enthält jedoch das Chloratom am α-, die Hydroxylgruppe am β-Kohlenstoffatom der Seitenkette[1]):

$$C_6H_5.CHCl.CH(OH).CH_2.N(CH_3)_3Cl.$$

In diesem Chlorhydrin ist, wie a. a. O. gezeigt wurde, die Kohlenstoffstickstoffbindung durchaus beständig gegen Natriumamalgam; unter dem Einflusse nascierenden Wasserstoffes wird lediglich das α-ständige Cl gegen H ausgetauscht, so daß die Verbindung: $C_6H_5.CH_2.CH(OH).CH_2.N(CH_3)_3Cl$, entsteht. Auch in dieser Verbindung, die sich vom Styryl-trimethyl-ammoniumchlorid durch Anlagerung von Wasser H.OH an die Kohlenstoffdoppelbindung ableiten läßt, ist die Kohlenstoffstickstoffbindung gegen Natriumamalgam beständig.

Daraus ergibt sich, daß im Falle des Styryl-trimethyl-ammoniumchlorids die olefinische Doppelbindung die eigenartige Spaltung unter dem Einflusse von Natriumamalgam ermöglicht; die Kohlenstoffdoppelbindung bedingt also hier eine Lockerung der Kohlenstoffstickstoffbindung, trotzdem sie ihr nicht unmittelbar benachbart ist.

---

[1]) Arch. d. Pharm. 1907, **245**, 666.

Um nun zunächst die Frage zu entscheiden, welche Rolle dabei die Beschwerung des Stickstoffes spielt, hat auf meine Veranlassung Herr M. Franke im hiesigen Institute die Einwirkung von Styrylchlorid auf Ammoniak, Mono-, Di- und Trimethylamin, Aethyl- und Propylamin, Anilin, Mono- und Dimethylanilin, Pyridin und Chinolin (vergl. die II. Mitteilung), sowie das Verhalten der hierbei gewonnenen Styrylammoniumchloride gegen Natriumamalgam (vergl. die IV. Mitteilung) untersucht. Aus der nachstehenden Tabelle ist ersichtlich, daß die beim Styryltrimethylammoniumchlorid beobachtete Spaltung ziemlich allgemein eintritt, entsprechend der Gleichung: $C_6H_5.CH:CH.CH_2NR_3Cl + H_2 = C_6H_5CH:CH.CH_3 + NR_3 + HCl$. R kann hier ein aliphatisches oder aromatisches Radikal, auch Styrylrest bedeuten; Cyclammoniumverbindungen, wie Styrylpyridiniumchlorid und Styrylchinoliniumchlorid erfahren jedoch mit Natriumamalgam keine derartige Spaltung.

Uebrigens bedingt der Styrylrest: $C_6H_5.CH:CH.CH_2$—, vermöge seiner olefinischen Doppelbindung, auch eine Lockerung anderer Gruppen als Aminogruppen: Zimmtalkohol $C_6H_5.CH:CH.CH_2.OH$ tauscht beim Behandeln mit Chlorwasserstoffgas schon bei 0°, ohne daß wasserentziehende Mittel angewandt zu werden brauchen, das Hydroxyl gegen Chlor aus und läßt sich so quantitativ in Styrylchlorid $C_6H_5.CH:CH.CH_2.Cl$ überführen[1]). Durch Natrium und Alkohol wird er nach A. Klages[2]) zu einem Kohlenwasserstoffgemisch reduziert, das aus Propylbenzol und Propenylbenzol zusammengesetzt ist:

I. $C_6H_5.CH:CH.CH_2.OH + H_2 = H_2O + C_6H_5.CH:CH.CH_3$.
II. $C_6H_5.CH:CH.CH_3 + H_2 = C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_3$.

Man sollte nun weiter erwarten, daß der Allylrest: $CH_2:CH.CH_2$—, ähnlich locker gebunden sei, wie der Styrylrest, und daß demgemäß z. B. Allyl-trimethyl-ammoniumchlorid: $CH_2:CH.CH_2.N(CH_3)_3Cl$, durch Natriumamalgam analog dem Styryl-trimethylammoniumchlorid gespalten würde nach der Gleichung:

$$CH_2:CH.CH_2.N(CH_3)_3Cl = CH_2:CH.CH_3 + N(CH_3)_3 + HCl.$$

Das ist jedoch nicht der Fall; Allyltrimethylammoniumchlorid wird durch nascierenden Wasserstoff weder in saurer, noch in alkalischer Lösung verändert (vergl. die IV. Mitteilung). Die Kombination C:C.C.N erweist sich also in diesem Falle als be-

---

[1]) Klages, Berl. Ber. 1906, 39, 2552.
[2]) Berl. Ber. 1907, 40, 2587.

Quartäres Ammoniumchlorid	Spaltprodukte	
	Tertiäre Base	Kohlenwasserstoff
Trimethyl-styryl-ammoniumchlorid $(CH_3)_3(C_6H_5.CH:CH.CH_2)NCl$	Trimethylamin $(CH_3)_3N$	Phenylpropylen $C_6H_5.CH:CH.CH_3$
Triäthyl-styryl-ammoniumchlorid $(C_2H_5)_3(C_6H_5.CH:CH.CH_2)_3NCl$	Triäthylamin $(C_2H_5)_3N$	Phenylpropylen $C_6H_5.CH:CH.CH_3$
Tripropyl-styryl-ammoniumchlorid $(C_3H_7)_3(C_6H_5.CH:CH.CH_2)NCl$	Tripropylamin $(C_3H_7)_3N$	Phenylpropylen $C_6H_5.CH:CH.CH_3$
Dimethyl-phenyl-styryl-ammoniumchlorid $(CH_3)_2(C_6H_5)(C_6H_5.CH:CH.CH_2)NCl$	Dimethylanilin $(CH_3)_2(C_6H_5)N$	Phenylpropylen $C_6H_5.CH:CH.CH_3$
Styryl-pyridiniumchlorid $(C_6H_5.CH:CH.CH_2)NC_5H_5Cl$	freie Styrylpyridiniumbase (?)	—
Styryl-chinoliniumchlorid $(C_6H_5.CH:CH.CH_2)NC_9H_7Cl$	freie Styrylchinoliniumbase (?)	—
Dimethyl-distyryl-ammoniumchlorid $(CH_3)_2(C_6H_5.CH:CH.CH_2)_2NCl$	Dimethyl-styryl-amin $(CH_3)_2(C_6H_5.CH:CH.CH_2)N$	Phenylpropylen $C_6H_5.CH:CH.CH_3$
Methyl-phenyl-distyryl-ammoniumchlorid $(CH_3)(C_6H_5)(C_6H_5.CH:CH.CH_2)_2NCl$	Methyl-phenyl-styryl-amin $(CH_3)(C_6H_5)(C_6H_5.CH:H.CH_2)N$	Phenylpropylen $C_6H_5.CH:CH.CH_3$
Aethyl-tristyryl-ammoniumchlorid $(C_2H_5)(C_6H_5.CH:CH.CH_2)_3NCl$	Aethyl-distyryl-amin $(C_2H_5)(C_6H_5.CH:CH.CH_2)_2N$	Phenylpropylen $C_6H_5.CH:CH.CH_3$
Tetrastyryl-ammoniumchlorid (?) $(C_6H_5.CH:CH.CH_2)_4NCl$ (?)	Tristyrylamin $(C_6H_5.CH:CH.CH_2)_3N$	Phenylpropylen $C_6H_5.CH:CH.CH_3$

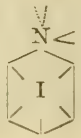
ständig, und die Kohlenstoffdoppelbindung scheint demgemäß einem schwereren Reste eingegliedert sein zu müssen, um auf die Kohlenstoffstickstoffbindung in der Gruppierung C:C.C.N einen lockernden Einfluß ausüben zu können; vielleicht muß ein System konjugierter Doppelbindungen vorhanden sein.

In allen bis hierher herangezogenen Beispielen, welche die Gruppierung C:C.X oder C:C.C.X enthalten, ist die Kohlenstoffdoppelbindung stets eine Aethylenbindung. Wie jedoch die Benzolbindung die N.C-Bindung beeinflußt, diese Frage ist bisher, soweit meine Kenntnis reicht, nur gestreift worden. E. Mohr erinnert am Schlusse seiner Abhandlung (l. c.) daran, daß, während die von ihm besprochenen Substanzen eine sehr lockere Kohlenstoffstickstoffbindung in dem Komplex C:C.N enthalten, es auch solche mit sehr fester Bindung, wie z. B. Anilin, gibt, und warnt davor, die zur Diskussion stehende Gesetzmäßigkeit allzuweit zu verallgemeinern. Wie beschränkt der Geltungsbereich solcher Erfahrungssätze oft sei, erkenne man recht deutlich z. B. an der Reaktion:

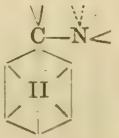
$$(C_6H_5)_2CH.NH.NH_2 + 2\,HCl = (C_6H_5)_2CHCl + N_2H_4HCl,$$

die, wie Darapsky[1]) gefunden hat, überraschend leicht und glatt verläuft.

An anderer Stelle[2]) habe ich nun gelegentlich bereits darauf hingewiesen, daß zwischen dem Anilin und dem Benzhydrylhydrazin Darapsky's ein prinzipieller Unterschied zu bestehen scheint, der vielleicht die so verschiedene Festigkeit der N.C-Gruppe bedingt: „Während nämlich im Anilin das C-Atom der N.C-Bindung gleichzeitig Träger der zentrischen Bindung ist, trifft das bei dem Hydrazin Darapsky's nicht zu; hier ist vielmehr das C-Atom der N.C-Bindung durch einfache Bindung an Kohlenstoffatome geknüpft, die erst ihrerseits zentrische Bindung tragen. Etwas verallgemeinert:



I



II

(Fortsetzung folgt.)

---

[1]) Journ. pr. Pharm. (2), 1903, 67, 120.
[2]) Arch. d. Pharm. 1907, 245, 669.

Chemische Fabrik auf Actien

(vorm. E. Schering)

Berlin N., Müllerstr. 170/171.

Schering's medizinische Spezialpräparate:

Antistreptokokkenserum Dr. Aronson
Argentamin
Adorin
Beta-Eucain hydrochl. u. lactic.
Celloidin
Chinotropin
Chloralamid
Diphtherieserum (500- u. 1000-fach)
Empyroform
Euphthalmin
Exodin
Formalin
Formalinpastillen
Glutol
Laevulose
Medinal
Phenokoll
Piperazin
Salokoll
Sublamin
Tonol (Glyzerophosphate)
Trikresol
Urotropin
Neu-Urotropin
Valisan

Ferner empfehlen wir unsere

sonstigen pharmazeutischen Präparate

in bekannter zuverlässiger Reinheit, insbesondere:

Aether puriss. pro narcosi Ph. G. IV
Borsäure in Kryst., Pulver und Schuppen, Borax, Brechweinstein, Brompräparate, Borneol, Bornylacetat
Calcium carbonic. praecip. (extra leicht)
Chloral-Chloroform, Chloralhydrat „Liebreich", Cocain
Gallussäure, Glyzerin in allen Konzentrationen
Jod, Jodoform, Jodkalium, Jodnatrium, Isoborneol, Isobornylacetat
Kampfer synthet., chem. rein, Karbolsäure, Kaliumpermanganat
Milchsäure
Paraldehyd, Phenylum salicylic., Ph. G. IV (Salol)
Salizylsäure, Salizylsaures Natron, Salizylsäure-Streupulver
Tannin
Wismut-Präparate

sowie unsere

photographischen Chemikalien

in anerkannt vorzüglicher Reinheit, insbesondere die photographischen Entwickler Adurol, Citol, Satrapol, Glycin, Hydrochinon, Pyrogallol, ferner Schering's Tonfixiersalz und saures Fixiersalz, Anthion (Fixiersalz-Zerstörer).

Sapolentum Hydrarg. Görner

zur **farblosen Quecksilber-Schmierkur**

ist in Gelatinekapseln dispensierte 33 1/3 % Quecksilbersalbe, löst sich in Wasser.

Preis für 1 Schachtel mit je 10 Kapseln: à 3 gr. = 1.50, à 4 gr. = 1.75, à 5 gr. = 2 M., wie ungt. ciner. in Papier.

Zu beziehen durch alle Großhandlungen oder direkt von

Görner, Hofapotheker
Berlin W., Ansbacherstr. 8.

Die geehrten Leser werden gebeten, bei Bestellungen auf die Anzeigen unserer Zeitschrift Bezug nehmen zu wollen.

Thyresol

Neues Balsamicum für die **interne Gonorrhoetherapie** frei von Nebenwirkungen

Thyresol-Tabletten
à 0,3 g No. XXX.

Thyresol-Perlen
à 0,3 g No. XXX.

Thyresol-Tropfflacon
Originalpackungen à 2,— Mk.

Coryfin

Neues Mentholderivat mit langandauernder Mentholwirkung.

(Ersatz für Migränestift Mentholin-Schnupfpulver etc.)

Pinselflacons
à 0,85 und 1,50 Mk.

Coryfin-Bonbons
in Schachteln à 1,50 Mk.

Theobromin pur.

Phenacetin

Piperazin

Salicylsäure

FARBENFABRIKEN BAYER BAYER vorm. FRIEDR. BAYER & Co ELBERFELD

Theobromin.-Natr. salicylic.

Sulfonal

Salol

Salicyl. Natron

Marke *„Bayer"* bekannt durch grösste Reinheit und hervorragend schönes Aussehen.

Acid.-salicylic. voluminos., bes. geeignet für Handverkauf.

Creosotal-Bayer | Duotal-Bayer

Novaspirin Diaspirin

Besonders wirksam bei

Influenza.

Werden auch von empfindlichen Patienten tadellos vertragen.

Dos.: 1 g mehrmals täglich.

Flüssige Somatose

Roborans und Laktagogum

herb* — *süss

Originalflasche 2,50 Mk.

Diesem Heft liegt ein Prospekt der Firma Franckh'sche Buchhandlung, Stuttgart, betreffend „Mikrokosmos", nebst Bestellkarte bei.

Druck von Denter & Nicolas, Berlin C., Neue Friedrichstrasse 43.

ARCHIV

DER

PHARMAZIE

herausgegeben

vom

Deutschen Apotheker-Verein

unter Redaktion von

E. Schmidt und **H. Beckurts.**

Band 247. Heft 5.

BERLIN.
Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.
1909.

Ausgegeben den 14. August 1909.

INHALT.

Seite

H. Emde, Kohlenstoffdoppelbindung und Kohlenstoffstickstoffbindung (Schluß) 321

H. Emde und M. Franke, Ueber Styrylaminverbindungen . . . 333

H. Emde, Ueber methylierte Benzylamine 351

Derselbe, Verhalten einiger quartärer Ammoniumverbindungen gegen nascierenden Wasserstoff 369

E. Richter, Zur Kenntnis des Möhrenöles, des ätherischen Oeles der Früchte von Daucus Carota L. 391

Eingegangene Beiträge.

O. A. Oesterle und G. Riat, Zur Kenntnis des Aloë-Emodins.

H. Matthes und H. Serger, Ueber Extractum Tanaceti.

F. Falco, Mitteilung zur Trennung von Mangan und Chrom.

(Geschlossen den 6. VIII. 1909.)

Anzeigen.

1/1 Seite zum Preise von M 50.—; 1/2 Seite zum Preise von M 30.—; 1/4 Seite zum Preise von M 20.—; 1/8 Seite zum Preise von M 10.—. Die Grundschrift ist Petit. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — 5000 — M 10.—. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv“ entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

Prof. Dr. Soxhlet's

Nährpräparate:

Nährzucker u. verbess. Liebigsuppe
in Pulverform in Dosen von 1/2 kg Inhalt zu Mk. 1.50.

Nährzucker-Kakao in Dosen von 1/2 kg Inhalt zu Mk. 1.80.

Eisen-Nährzucker mit 0.7 % Ferrum glycerin-phosphoric. die Dose von 1/2 kg Inhalt Mk. 1.80.

Eisen-Nährzucker-Kakao mit 10 % Ferrum oxydat. saccharat. sol. Ph. IV. die Dose von 1/2 kg Inh. Mk. 2.—.

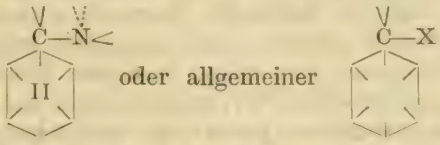
Leicht verdauliche Eisenpräparate.

Den H. H. Aerzten Literatur und Proben kosten- und spesenfrei.

Nährmittelfabrik München, G. m. b. H. in Pasing bei München.

In Fällen vom Schema I scheint die zentrische Bindung keinen lockernden Einfluß auf die N.C-Bindung auszuüben, dagegen wohl in Fällen vom Schema II. Wie man sieht, entspricht für die olefinische Doppelbindung das Schema I dem Schema: C:C.N, und das Schema II dem Schema: C:C.C.N.

Substanzen, die sich auf das Schema II



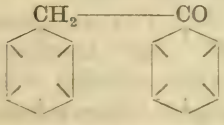
zurückführen lassen, sind z. B. Benzolderivate mit α-ständigen Gruppen in der Seitenkette.

Die Beobachtung, daß ein aromatisches Radikal, im besonderen der Phenylrest, einen lösenden Einfluß auf diejenigen Atome oder Atomgruppen ausübt, die außer ihm an Kohlenstoff geknüpft sind, findet sich in der chemischen Literatur häufig.

Im folgenden sind zunächst eine Anzahl solcher Betrachtungen ohne den Anspruch zusammengestellt, daß damit das in der Literatur vorhandene Material auch nur entfernt erschöpft wäre.

Schon vor mehreren Jahrzehnten wies V. Meyer[1]) in Gemeinschaft mit mehreren Schülern nach, daß in gewissen Fällen Phenyl zu denjenigen „negativen" Gruppen gehören kann, mit denen die CH- bezw. CH_2-Gruppe verbunden sein muß, damit ihr Wasserstoff, ähnlich wie bei den Säuren, durch Metalle bezw. Alkyle ersetzbar wird.

So ist z. B. im Phenylbenzylketon[2]) ein Wasserstoff der Methylengruppe



leicht durch Alkyle ersetzbar. Diese leichte Ersetzbarkeit des Wasserstoffes der Methylengruppe, wenigstens des einen Atoms, findet sich nach V. Meyer ganz allgemein bei den Desoxybenzoinen analoger Konstitution ($Ar.CO.CH_2.Ar'$).

Die Anwesenheit von zwei oder drei Phenylgruppen allein, ohne gleichzeitiges Vorkommen von Carbonyl (oder sonstiger

[1]) Berl. Ber. 1887, **20**, 534; ebenda 2944; Liebig's Annal. 1889, **250**, 118.

[2]) Berl. Ber. 1888, **21**, 1295.

OCT 8 1909

reaktiver Gruppen, wie Cyan), reicht nun allerdings nach V. Meyer nicht aus, um den Wasserstoff benachbarter Kohlenwasserstoffgruppen ersetzbar zu machen: Di- und Triphenylmethan haben sich nämlich nicht als im obigen Sinne reaktionsfähig erwiesen.

In den letzten Jahren mehren sich nun die Beobachtungen, nach denen zwar nicht Wasserstoff, aber doch andere Atome und Atomgruppen dadurch, daß außer ihnen ein oder mehrere Phenylreste an Kohlenstoff gebunden sind, beweglich, reaktionsfähig sind.

Am auffälligsten tritt dieser lockernde Einfluß der Phenylgruppen naturgemäß bei dem Triphenylmethan und seinen Derivaten auf. Selbst der Wasserstoff der Methingruppe scheint hier locker gebunden zu sein: Triphenylmethan liefert beim Erhitzen mit Kalium Triphenylkalium[1]): $(C_6H_5)_3CK$.

Weiter ist die OH-Gruppe des Triphenylcarbinols: $(C_6H_5)_3C.OH$, und seiner Homologen reaktionsfähig (l. c.): durch Alkohole wird Triphenylcarbinol sehr leicht verestert; die Aether sind mit Säuren leicht verseifbar.

Im Triphenylchlormethan: $(C_6H_5)_3C.Cl$, ist das Chlor locker gebunden, so daß sich diese Substanz ähnlich wie ein Säurechlorid verhält: beim Kochen mit Wasser wird es z. B. glatt in Triphenylcarbinol übergeführt, ebenso beim Stehen mit kaltem Wasser.

Erwähnt sei hier ferner, daß sich Pentaphenyläthan: $(C_6H_5)_3.C.CH.(C_6H_5)_2$, in dem ja die Bindung zwischen den beiden Aethankohlenstoffatomen unter dem lockernden Einflusse von fünf Phenylgruppen steht, als leicht zersetzlich erwiesen hat. Es liefert nach L. H. Cone und C. S. Robinson[2]) bei zweistündigem Erhitzen mit PCl_5 auf 170° oder durch zweistündiges Erhitzen mit PCl_5 in Benzollösung Triphenylchlormethan.

Aehnlich wie bei dem Triphenylcarbinol, läßt sich auch bei dem Diphenylcarbinol oder Benzhydrol $(C_6H_5)_2CH(OH)$ die Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzen, indem man bei gewöhnlicher Temperatur mit gasförmigem Chlorwasserstoff behandelt. Diphenylbrommethan $(C_6H_5)_2CHBr$ setzt sich, wie Nef[3]) nachwies, mit kaltem Wasser im Laufe zweier Wochen glatt in Bromwasserstoff und Benzhydrol um; beim Erhitzen mit Wasser unter Neutralisation des frei gewordenen Bromwasserstoffes entsteht nur Benzhydroläther.

---

[1]) Richter-Anschütz, Chemie der Kohlenstoffverbindungen, X. Aufl., Bonn 1905, S. 467.

[2]) Berl. Ber. 1907, **40**, 2160.

[3]) Liebig's Annal. **298**, 232.

Benzhydrole werden durch Natrium und Alkohol in Diphenylmethanderivate verwandelt; z. B. wird Benzhydrol selbst wie K o s t a n e c k i und L a m p e[1]) zeigten, leicht in Diphenylmethan übergeführt.

Benzophenon bietet ein weiteres Beispiel, das sich hier anreihen läßt. Bei der Behandlung von Benzophenon mit Natrium und Amylalkohol erhielten A. K l a g e s und P. A l l e n d o r f f[2]) in der Hauptsache Diphenylmethan:

$$C_6H_5.CO.C_6H_5 \overset{2\,H_2}{\rightarrow} C_6H_5.CH_2.C_6H_5.$$

„Es war somit keine Hydrierung des Benzolkerns eingetreten", bemerkten A. K l a g e s und P. A l l e n d o r f f hierzu, „wohl aber eine vollkommene Reduktion der Benzoylgruppe $CO.C_6H_5$ zur Benzylgruppe, eine Reaktion, die man sonst bei Ketonen nur durch Erhitzen mit Jodwasserstoff auf höhere Temperaturen durchführen kann."

Auf den Einfluß der Phenylgruppen, welche die benachbarte Hydroxylgruppe beweglich machen, sind dann wohl auch die von R. F o s s é[3]) studierten Kondensationsreaktionen aromatischer Alkohole zurückzuführen. R. F o s s é fand, daß sich p-Dimethylaminobenzhydrol, das M i c h l e r'sche Hydrol (Tetramethyl-p_2-diamidobenzhydrol) und Benzhydrol selbst mit Methylenverbindungen unter Austritt von Wasser in folgendem Sinne kondensieren:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH.OH + CH_2\!<\!\begin{matrix} X \\ Y \end{matrix} = H_2O + \left[\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH\right]\left[CH\!<\!\begin{matrix} X \\ Y \end{matrix}\right].$$

Wie das Benzhydrol, verhalten sich verschiedene diarylierte sekundäre Carbinole; T r i p h e n y l c a r b i n o l reagiert beim Erhitzen mit Malonsäuremethylester im Sinne folgender Gleichung:

$$(C_6H_5)_3C.OH + 2\,CH_2(COOCH_3)_2 =$$
$$CO_2 + CH_3.OH + CH_3.COOCH_3 + (C_6H_5)_3C.CH(COOCH_3)_2.$$

Es fehlt nun weiter auch nicht an Beispielen dafür, daß schon eine e i n z i g e Phenylgruppe eine Lockerung der außer ihr mit Kohlenstoff verknüpften Atome bezw. Atomgruppen bedingen kann.

Als Additionsprodukt aus wasserfreiem Chlorjod und Zimtsäure erhielt E r l e n m e y e r jun.[4]) die β-Phenyl-α-jodo-β-chlorpropionsäure: $C_6H_5.CHCl.CHJ.COOH$. Diese Säure ergibt mit Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur β-Phenyl-α-jodo-β-oxy-

[1]) Berl. Ber. 1907, **40**, 720.
[2]) Berl. Ber. 1898, **31**, 998.
[3]) Chem. Centralbl. 1908, I., 643.
[4]) Liebig's Annal. 1896, **289**, 259.

propionsäure: $C_6H_5.CH(OH).CHJ.COOH$, und Salzsäure, tauscht also das dem Benzolkern benachbarte Halogenatom leicht gegen Hydroxyl aus.

In der Folgezeit ist mehrfach auf die leichte Abspaltbarkeit solcher α-ständigen Halogenatome hingewiesen worden.

So verliert Dibrommethoäthenylbenzol: $C_6H_5.CBr(CH_3).CH_2Br$, wie Tiffeneau[1]) fand, bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge Bromwasserstoff und geht dabei in α-Methyl-ω-bromstyrol: $C_6H_5.C(CH_3):CHBr$, über.

Auwers und Müller[2]) haben gezeigt, daß Isoeugenoldibromid: $CH_3O.C_6H_3(OH).CHBr.CHBr.CH_3$, an kalten Methyl- oder Aethylalkohol, wässeriges Aceton und Natriumacetat mit Leichtigkeit ein Atom Brom, und zwar das α-ständige der Seitenkette, gegen Eintritt der betreffenden Reste abgibt.

Weiter ist in den letzten Jahren in zahlreichen Arbeiten von Pond, Hell, Hoering, auf die einzeln einzugehen hier zu weit führen würde, bewiesen worden, daß in den Dibromiden der aromatischen Propenyläther: $Ar.CHBr.CHBr.CH_3$, ganz allgemein das dem Benzolring zunächst stehende Bromatom sich leicht gegen OH und andere Reste austauscht.

Analog verhalten sich nach Tiffeneau und Daufresne[3]) die Dibromide der isomeren Allylphenyläther: $Ar.CH_2.CHBr.CH_2Br$, die beim Erhitzen mit alkoholischer Kaliumacetatlösung das dem Benzolkern benachbarte Bromatom gegen $OOC.CH_3$ austauschen.

Hier sei dann auch die gleichfalls von Tiffeneau aufgefundene Phenylwanderung erwähnt, die allem Anschein nach mit der hier zur Diskussion stehenden Beweglichkeit der außer dem Benzolkern mit C verknüpften Atomgruppen zusammenhängt; ein typisches Beispiel für eine derartige Phenylwanderung ist die Bildung von Diphenyl-acetaldehyd aus Hydrobenzoin:

$$\underset{\text{Hydrobenzoin.}}{C_6H_5.CH(OH).CH(OH)C_6H_5} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{Diphenyl-acetaldehyd.}}{(C_6H_5)_2CH.C{<}^{O}_{H}}$$

Dabei muß dasjenige Kohlenstoffatom, das die Hydroxylgruppe trägt, unmittelbar an einen Phenylrest gebunden sein, wenn Wanderung eines Phenyls eintreten soll.

---

[1]) Compt. rend. 1902, **135**, 1346.
[2]) Berl. Ber. 1902, **35**, 115.
[3]) Compt. rend. 1907, **144**, 924.

In der Seitenkette halogenisierte Benzole vom Typus $C_6H_5.CHCl.CH_2.R$ gehören gleichfalls hierher. Sie lassen sich nach K l a g e s[1]) herstellen, indem man die durch Reduktion der Ketone entstehenden sekundären Carbinole: $C_6H_5CH(OH).CH_2R$, der Einwirkung gasförmigen Chlorwasserstoffs aussetzt. Dieser bewirkt schon bei 0° den völligen Ersatz der Hydroxylgruppe durch Cl, wirkt also genau wie bei dem Zimmtalkohol, sowie dem Tri- und Diphenylcarbinol (s. oben). Das α-ständige Cl-Atom ist leicht gegen OH- und andere Gruppen austauschbar.

Auch im Verhalten gegen Wasserstoff aus alkalischer Lösung zeigen diese sekundären Carbinole, wie schon K l a g e s[2]) hervorhob, völlige Analogie mit dem Zimmtalkohol. Phenylpropyl-alkohol: $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.OH$, Phenyläthyl-alkohol: $C_6H_5.CH_2.CH_2.OH$, sowie alle primären aromatischen Alkohole, deren Hydroxylgruppe dem Benzolkern n i c h t u n m i t t e l b a r benachbart ist, sind völlig beständig gegen Natrium und Alkohol, während sich Benzylalkohol: $C_6H_5.CH_2.OH$, durch Natrium und Alkohol leicht zu Toluol: $C_6H_5.CH_3$, reduzieren läßt. Besonders leicht tauscht auf diese Weise α-Phenylallylalkohol: $C_6H_5.\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}.CH:CH_2$, die Hydroxylgruppe gegen Wasserstoff aus; hier übt ja auf die Bindung zwischen Hydroxyl und Kohlenstoff nicht nur das System mit zentrischen Bindungen (Phenylgruppe) einen lockernden Einfluß aus, sondern auch die olefinische Doppelbindung, welche dieselbe relative Lage zu ihr hat.

Die angeführten Beispiele zeigen, daß in der Literatur, besonders der letzten Jahre, bereits hin und wieder auf den lockernden Einfluß direkt hingewiesen ist, den zentrische Bindungen (aromatische Radikale) auf α-ständige Hydroxyl- bezw. Alkoxylgruppen und Halogenatome[3]) ausüben können.

Spärlicher sind die Beispiele dafür, daß aromatische Radikale einen ähnlichen lockernden Einfluß auf außer ihnen mit Kohlenstoff verknüpfte A m i n o gruppen ausüben, d. h. mit anderen

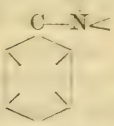
---

[1]) Berl. Ber. 1902, **35**, 2245.

[2]) Ebenda 1907, **40**, 2587.

[3]) Vergl. hierzu besonders auch: H a r r y I n g l e, Journ. soc. chem. Industry 1902, **21**, 592, und 1904, **23**, 422, wo mit Hilfe des lockernden Einflusses der Phenylgruppe u. a. die Halogenabspaltung gewisser Jodochloride erklärt wird, die sich bei der Bestimmung der Jodzahl ungesättigter Verbindungen bilden.

Worten (vergl. S. 320), daß Substanzen, die sich auf das Schema



zurückführen lassen, eine Lockerung der N.C-Bindung aufweisen.

Triphenylmethyl-amin und seine Derivate — hier dürfte sich die Lockerung der N.C-Bindung am ausgeprägtesten finden, falls diese Verbindungen überhaupt existenzfähig sind — vor allem das noch unbekannte Triphenylmethyl-trimethyl-ammonium: $(C_6H_5)_3C.N(CH_3)_3$—, sind auf die Festigkeit der N.C-Bindung bisher noch nicht untersucht.

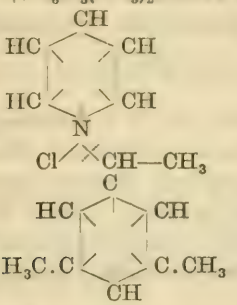
Dagegen hat für Benzhydrylhydrazine vom Typus: $(C_6H_5)_2CH.NH.NH_2$, die also aufs engste mit Benzhydrylamin: $(C_6H_5)_2CH.NH_2$, dem einfachsten Vertreter der entsprechenden Diphenylmethanderivate, verwandt sind, Darapsky[1]) in Gemeinschaft mit mehreren Schülern eine auffallende Tendenz zur Sprengung der N.C-Bindung konstatiert: „Der sekundäre einwertige Rest $(C_6H_5)_2CH$— wird überraschend leicht abgespalten, und zwar, je nach den Bedingungen, entweder in Verbindung mit Wasserstoff als Diphenylmethan $(C_6H_5)_2CHH$ oder mit Chlor als α-Chlordiphenylmethan $(C_6H_5)_2CHCl$ oder, an OH gebunden, in Form von Benzhydrol $(C_6H_5)_2CH.OH$, oder endlich in freiem Zustande $(C_6H_5)_2CH$—, wobei natürlich unter Verdoppelung Dibenzhydryl oder Tetraphenyläthan $(C_6H_5)_2CH.CH.(C_6H_5)_2$ gebildet wird."

E. Mohr[2]) wies ferner nach, daß das Benzhydrylaminchlorhydrat Darapsky's mit siedender verdünnter Salzsäure NH_3 abspaltet, und erinnerte daran, daß E. Marckwald, als er α-Phenyläthylamin $(C_6H_5)(CH_3).CH.NH_2$ ebenso behandelte, gleichfalls NH_3-Abspaltung beobachtete. In beiden Fällen besteht also eine Lockerung der N.C-Bindung unter dem Einflusse der benachbarten Phenylreste.

Auf diesem lockernden Einflusse des Phenylrestes dürfte weiter die Darstellbarkeit von Styrolen: $C_6H_5.CH:CH.R$, nach der Methode von Klages[3]) beruhen. Man erhitzt in der Seitenkette halogenisierte Benzole vom Typus: $C_6H_5.CHCl.CH_2.R$, mit Pyridin; dabei tritt unter HCl-Abspaltung Doppelbindung

[1]) Journ. pr. Chem. (2), 1903, **67**, 119.
[2]) Journ. pr. Chem. 1905, **71**, 305.
[3]) Berl. Ber. 1902, **35**, 2245.

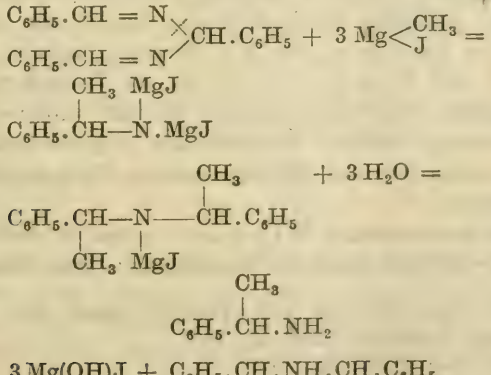
ein. Als Zwischenprodukte können zuweilen Cyclammoniumchloride isoliert werden, z. B.:



Die Lockerung der N.C-Bindung (durch die punktierte Linie angedeutet) in diesen Cyclammoniumchloriden dürfte durch ihre Lage zum Phenylrest (System mit zentrischen Bindungen) und vielleicht auch zum Pyridinkern (gleichfalls System mit zentrischen Bindungen) bedingt sein.

Für die Annahme, daß nun auch ein einziges System mit zentrischen Bindungen die Haftfestigkeit von Aminogruppen, die außer ihm mit Kohlenstoff verknüpft sind, mindert, sprechen einige weitere Beobachtungen.

So ist z. B. auf den lockernden Einfluß benachbarter zentrischer Bindungen auf die Kohlenstoffstickstoffbindung allem Anscheine nach die von Busch und Leefhelm[1]) gefundene Fähigkeit der Grignard-Verbindungen zurückzuführen, in gewissen Fällen die einfache Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff zu lösen:



[1]) Journ. pr. Chem. (2), 1908, 77, 2.

ebenso das Verhalten des Hydrobenzamids bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Alkohol, das Busch und Leefhelm mit der obigen Reaktion in Parallele stellten. Hierbei entsteht nach O. Fischer[1]) neben Benzylamin Dibenzylamin:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH = N \\ C_6H_5.CH = N \end{matrix} \!\!> CH.C_6H_5 \xrightarrow{3\,H_2} C_6H_5CH_2.NH_2 + (C_6H_5CH_2)_2NH.$$

Auf einer Trennung der N.C-Bindung unter dem Einflusse des benachbarten Systems zentrischer Bindungen dürfte ferner die Ersetzbarkeit des Radikals Benzyl durch Methyl in gewissen Ammoniumverbindungen beruhen. Nach H. O. Jones[2]) setzen sich Phenyl-methyl-dibenzyl-ammoniumjodid und Methyljodid beim Erhitzen auf 100° zu Phenyl-trimethyl-ammoniumjodid und Benzyljodid um:

$$\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> NJ + 2\,CH_3J = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> NJ + 2\,C_6H_5CH_2J,$$

und nach A. Marquardt[3]) liefert Tribenzylamin mit Jodmethyl beim Erhitzen auf 150° im Einschlußrohre Tetramethylammoniumjodid und Benzyljodid. Wie kürzlich Herr Schellbach im hiesigen Institute konstatierte, tritt Benzyljodid bereits auf, wenn man Tribenzylamin mit Jodmethyl einige Stunden unter Rückfluß erwärmt.

Im einfachsten der hierher gehörigen Fälle, beim Benzylamin: $C_6H_5.CH_2.NH_2$, scheint bis jetzt eine ähnliche Lockerung der N.C-Bindung noch nicht konstatiert worden zu sein. Versuche, die N.C-Bindung des Benzylamins durch Wasserstoff aus saurer Lösung zu trennen, verliefen nach H. Franzen[4]) negativ. Doch deuten einige beiläufige Beobachtungen darauf hin, daß trotzdem auch hier eine Lockerung der N.C-Bindung besteht. So fanden Sabatier und Senderens[5]), als sie Benzylamin der nach ihnen benannten Reduktionsmethode bei 250° unterwarfen, daß es sich hierbei abnorm verhält: es spaltet sich in Ammoniak und Toluol, während zwischen 160 und 250° Ammoniak, Methylcyklohexan und Toluol entstehen.

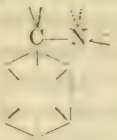
Ebenso beobachteten Michaelis und Storbeck[6]) eine Trennung der N.C-Bindung im Benzylamin: beim Eintröpfeln von

---

[1]) Berl. Ber. 1886, **19**, 748; Liebig's Annal. **241**, 329.
[2]) Chem. Zentralbl. 1902, I., 34.
[3]) Berl. Ber. 1886, **19**, 1029.
[4]) Journ. pr. Chem. 1905, (2), **72**, 211.
[5]) Chem. Centralbl. 1905, 1, 1005.
[6]) Liebig's Annal. **274**, 197.

$SOCl_2$ in eine ätherische Benzylaminlösung bilden sich Salzsäure, Benzaldehyd und Ammoniak.

Experimentell muß sich eine Lockerung der N.C-Bindung bei Substanzen des Schemas



nachweisen lassen, indem Benzylamin: $C_6H_5.CH_2NH_2$, Benzhydrylamin $(C_6H_5)_2CH.NH_2$, und Triphenylmethyl-amin $(C_6H_5)_3C.NH_2$ bezw. von diesen drei Typen sich ableitende Basen auf das Verhalten gegen Wasserstoff aus alkalischer Lösung geprüft werden. Ergibt sich hierbei die Abspaltung von Toluol bezw. Diphenylmethan bezw. Triphenylmethan einerseits und des betreffenden Stickstoffkomplexes anderseits, so war damit, aus der Analogie einer derartigen Spaltung mit der des Styryltrimethylammoniumchlorids (vergl. S. 317):

$$C_6H_5.CH:CH.CH_2N(CH_3)_3Cl + H_2 = C_6H_5CH:CH.CH_3 + N(CH_3)_3 + HCl$$

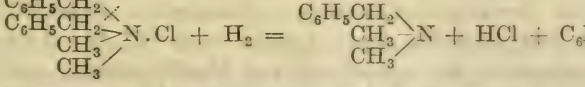
jener Nachweis geliefert.

Es wurde daher zunächst das Studium der methylierten Benzylamine, über die nur ziemlich lückenhafte Angaben vorliegen, aufgenommen (vergl. die III. Mitteilung) und bis jetzt das Verhalten der dabei gewonnenen quartären Ammoniumsalze gegen Natriumamalgam und Wasser untersucht (vergl. die IV. Mitteilung).

Die oben angedeutete Spaltung in Toluol und ein tertiäres Amin trat ein: Benzyl-trimethyl-ammoniumchlorid: $C_6H_5.CH_2.N(CH_3)_3Cl$, spaltet sich im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5.CH_2.N(CH_3)_3Cl + H_2 = C_6H_5.CH_3 + N(CH_3)_3 + HCl,$$

und Dibenzyl-dimethyl-ammoniumchlorid erfährt eine ganz analoge Spaltung in Toluol und Benzyl-dimethyl-amin:



Wie man sieht, besteht zwischen diesen beiden Spaltungen und der des Styryltrimethylammoniumchlorids völlige Analogie. Ich glaube, daß derartige Spaltungen quartärer Ammoniumverbindungen durch Wasserstoff aus alkalischer Lösung sich in geeigneten Fällen, deren Art und Häufigkeit sich bis zu einem gewissen Grade aus den vorstehenden Beispielen und Erwägungen ableiten läßt, zur Reindarstellung tertiärer Amine und von Kohlen-

wasserstoffen wird ausnutzen lassen. Bei der Leichtigkeit, mit der quartäre Ammoniumsalze meist rein dargestellt werden können, erscheint es daher möglich, daß die Spaltung in präparativer Hinsicht Bedeutung gewinnt, zumal die Spaltprodukte sich sehr leicht voneinander und vom Ausgangsmaterial trennen lassen.

Demnächst soll im Zusammenhange über den systematischen Aufbau gemischter tertiärer Amine mit Hilfe obiger Spaltung quartärer Ammoniumsalze berichtet werden. —

Einen Einblick in den Mechanismus derartiger Spaltungen quartärer Ammoniumverbindungen gestatten nun neuere Untersuchungen von J. von Braun auf der einen und von E. Wedekind und anderen auf der anderen Seite.

Nach J. von Braun[1]) spaltet sich das Additionsprodukt aus Dimethylanilin und Jodacetonitril bei wenig erhöhter Temperatur nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_5.N(CH_3)_2(CH_2CN)J = C_6H_5.N(CH_3)_3.J + J.CH_2.CN + C_6H_5.N(CH_3).CH_2.CN.$$

„Man hat es hier offenbar mit einer primären Doppeldissociation des Additionsproduktes in die vier Spaltungsstücke:

$C_6H_5.N(CH_3)_2 + J.CH_2.CN$, $C_6H_5.N(CH_3)CH_2CN + J.CH_3$

und der nachfolgenden Vereinigung des ersten und vierten unter ihnen zu tun.“ Demnach unterliegen quartäre Ammoniumsalze unter Umständen einer Doppeldissociation.

Zu einem ähnlichen Ergebnisse wurde E. Wedekind[2]) bei Untersuchungen über die Selbstracemisation optisch aktiver, also unsymmetrischer Ammoniumverbindungen geführt.

Bei dem Benzyl-allyl-phenyl-methyl-ammoniumjodid haben Pope und Harvey[3]) schon vor einer Reihe von Jahren angenommen, daß es in Chloroformlösung wie folgt gespalten sei:

$$(C_6H_5CH_2)N(C_6H_5)(C_3H_5)(CH_3)J \rightleftarrows C_6H_5CH_2J + N(C_6H_5)(C_3H_5)(CH_3).$$

Auf einer derartigen Spaltung („thermischen Spaltung“) in Halogenalkyl und tertiäres Amin beruht nach E. Wedekind die Selbstracemisation der optisch aktiven Modifikationen quartärer Ammoniumverbindungen. Diese Dissociation in tertiäres Amin

[1]) Berl. Ber. 1908, **41**, 2130.

[2]) E. Wedekind, Berl. Ber. 1902, **35**, 766 und 1075; Zeitschr. f. Elektroch. 1906, **12**, 330 und 515; E. Wedekind und F. Paschke Berl. Ber. 1908, **41**, 1029 und 2659; H. v. Halban, Zeitschr. für Elektroch. 1907, **13**, 57; Berl. Ber. 1908, **41**, 2417.

[3]) Journ. Chem. Soc. 1901, **79**, 831.

und Halogenalkyl tritt aber nach E. W e d e k i n d bei gewöhnlicher Temperatur erst dann in den Bereich der Meßbarkeit, wenn ein reaktives Radikal, wie Benzyl oder Allyl, zugegen ist. In zweiter Linie wirkt auf die Geschwindigkeit des Zerfalls das zunehmende Gruppengewicht, bezüglich die Raumerfüllung, der anderen Radikale ein. Der Ersatz von zwei Methylgruppen durch zwei Aethyle erhöht z. B. die Zerfallgeschwindigkeit um das Zehnfache. Vorbedingung für den Zerfall ist nach E. W e d e k i n d übrigens die Gegenwart eines aromatischen Radikals.

Die dissociierende Wirkung des Lösungsmittels richtet sich nach der Größe der Dielektricitätskonstante; ist letztere klein ($CHCl_3$, C_6H_6, CS_2 usw.), so tritt „thermische" Spaltung ein, während bei großer Dielektricitätskonstante (Wasser, Alkohol usw.) die elektrolytische Spaltung überwiegt. Nimmt man nun an, daß z. B. Styryl-trimethyl-ammoniumchlorid in wässeriger Lösung nicht nur elektrolytisch dissoziiert ist im Sinne des Gleichgewichts:

$$C_6H_5CH : CH.CH_2N(CH_3)_3Cl \rightleftarrows C_6H_5CH : CH.CH_2.N(CH_3)_3^{\cdot} + Cl',$$

sondern auch „thermisch" nach der Gleichung:

$$C_6H_5.CH : CH.CH_2N(CH_3)_3Cl \rightleftarrows C_6H_5.CH : CH.CH_2Cl + N(CH_3)_3,$$

also in Styrylchlorid und Trimethylamin, so erklärt sich die Spaltung des quartären Ammoniumchlorids durch Wasserstoff aus Natriumamalgam und Wasser wie folgt:

Das Styrylchlorid wird durch Wasserstoff in statu nascendi in Phenylpropylen und Salzsäure zerlegt:

$$C_6H_5.CH : CH.CH_2Cl + H_2 = C_6H_5.CH : CH.CH_3 + HCl.$$

Die Salzsäure wird sofort durch Natriumhydroxyd (aus Natriumamalgam) gebunden, und der Kohlenwasserstoff, unlöslich in Wasser, scheidet sich ab. Das Trimethylamin ist zwar in Wasser beträchtlich löslich, verflüchtigt sich aber unter dem Einflusse der Natronlauge zum Teil, und wird also, zum Teil wenigstens, gleichfalls aus dem Reaktionsgemisch entfernt. So dissociieren sich immer neue Mengen Styryl-trimethyl-ammoniumchlorid in Styrylchlorid und tertiäres Amin, und innerhalb einiger Stunden lassen sich so bei gewöhnlicher Temperatur, selbst wenn man die Lösung nahezu neutral hält[1]), z. B. 5 g Styryltrimethylammoniumchlorid quantitativ in Phenylpropylen und Trimethylamin zerlegen. Noch glatter erfolgt die Spaltung z. B. beim Styryl-phenyl-dimethyl-ammoniumchlorid (aus Dimethylanilin und Styrylchlorid), da hier das tertiäre Amin (Dimethylanilin) wasserunlöslich ist und daher vollständiger

[1]) Arch. d. Pharm. 1906, **244**, 287.

aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird als das Trimethylamin, und zweitens von vornherein die thermische Dissociation größer sein muß, da eine Methylgruppe durch eine mehr Raum erfüllende Phenylgruppe ersetzt ist.

Ganz analog läßt sich beim Benzyl-trimethyl-ammoniumchlorid und beim Dibenzyl-dimethyl-ammoniumchlorid die Spaltung mit Wasserstoff aus alkalischer Lösung, wie sie in der IV. Mitteilung beschrieben ist, aus der Annahme thermischer Dissociation in Benzylchlorid und Trimethylamin bezw. Benzyl-dimethyl-amin erklären; aus dem langsameren Verlaufe der Spaltung im ersteren Falle läßt sich weiter entnehmen, daß hier diese thermische Dissociation einen geringeren Betrag hat als im zweiten Falle und beim Styryl-trimethyl-ammoniumchlorid, sowie den anderen spaltbaren Styryl-ammoniumchloriden.

Außer bei quartären Benzylammoniumverbindungen sind ferner, wie aus der IV. Mitteilung ersichtlich ist, auch Phenylammoniumverbindungen der Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser unterworfen worden; hierbei konnte jedoch weder im Falle des Phenyltrimethylammoniumjodids: $(C_6H_5)N(CH_3)_3J$, noch der zugehörigen freien Ammoniumbase mehr als eine ganz geringfügige Spaltung konstatiert werden. Bei der bekannten Beständigkeit der N.C-Bindung im Anilin war ja auch kaum zu erwarten, daß die N.C-Bindung in den entsprechenden quartären Phenylammoniumverbindungen erheblich lockerer sei, da hier als lockerndes Moment lediglich die stärkere Beschwerung des Stickstoffes (durch Methylgruppen) in Betracht kam. Immerhin mußte diese Ansicht experimentell geprüft werden.

Für die untersuchten Fälle hat sich damit eine bemerkenswerte Verschiedenheit in der lockernden Wirkung der Kohlenstoffdoppelbindung auf eine benachbarte Kohlenstoffstickstoffbindung ergeben; in der Kombination: C:C.N, also bei unmittelbarer Nachbarschaft, wirkt, wie eingangs auseinandergesetzt, die olefinische Bindung lockernd, die zentrische dagegen nicht, während in der Kombination: C:C.C.N, also bei weiterer Entfernung, sowohl die olefinische, wie die zentrische Bindung die Kohlenstoffstickstoffbindung lockern, die olefinische aber nur dann, wenn sie in einem größeren Reste (Styryl) enthalten ist, nicht aber in kleineren Radikalen (Allyl).

Beiträge dazu, wie weit sich diese Beobachtungen verallgemeinern lassen, sollen weitere Untersuchungen[1]) liefern, die im hiesigen Institute in Angriff genommen sind.

[1]) Vergl. z. B. Arch. d. Pharm. 1909, 247, 130.

Mitteilung aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Braunschweig.

Styrylaminverbindungen.

(II. Mitteilung über Kohlenstoffdoppelbindung und Kohlenstoffstickstoffbindung[1]).

Von Hermann Emde und Max Franke.

(Eingegangen den 9. VI. 1909.)

Styrylchlorid: $C_6H_5.CH:CH.CH_2.Cl$.

Styrylchlorid, das bei den nachstehenden Versuchen als Ausgangsmaterial zur Anwendung gelangte, wurde von G. Ramdohr[2]) durch Einwirkung von trockenem Salzsäuregas auf krystallisierten Zimmtalkohol in der Wärme erhalten.

Auf Grund einer Notiz von Klages und Klenk[3]), nach der Zimmtalkohol schon bei 0° unter dem Einflusse gasförmiger Salzsäure die OH-Gruppe quantitativ gegen Cl austauscht, gelangt man auf folgende Weise zu einem reineren Präparate:

Auf krystallisierten Zimmtalkohol leitet man bei 0° trockenes Salzsäuregas. Hierbei verflüssigt sich der Alkohol allmählich und färbt sich dabei nur weinrot. Das unten zu einer feinen Spitze ausgezogene Zuleitungsrohr wird immer tiefer und schließlich bis auf den Boden des Gefäßes eingeführt. Sobald eine Gewichtszunahme von etwa 34 g auf 100,0 g Zimmtalkohol erzielt ist, unterbricht man die Zuleitung von Salzsäuregas. Im Scheidetrichter trennt man das Styrylchlorid von dem Wasser, das sich gebildet hat, wäscht zur Entfernung überschüssiger Salzsäure bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mehrere Male mit gesättigter Kochsalzlösung, die etwas Natriumkarbonat enthält, und trocknet schließlich über Chlorcalcium.

Das so erhaltene Styrylchlorid stellt eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit dar, die eine für die hier in Betracht kommenden Zwecke genügende Reinheit besitzt.

Zweimal wurde das so dargestellte Styrylchlorid einer weiteren Reinigung durch Destillation im Vakuum unterworfen; es ging unter 37 mm Druck bei 140°, und unter 13 mm Druck bei 115°

---

[1]) I. Mitteilung: Arch. d. Pharm. 1909, **247**, 314.

[2]) Liebig's Jahresberichte 1858, 446.

[3]) Berl. Ber. 1906, **39**, 2552.

über. Es trat dabei jedoch teilweise Zersetzung unter Abspaltung von Salzsäure auf, und es hinterblieb ein beträchtlicher, zäher, dunkel gefärbter Rückstand, so daß man besser auf die Vakuumdestillation verzichtet.

I. Styrylchlorid und Ammoniak.

a) Mono-, Di- und Tristyrylamin.

Die Wechselwirkung zwischen Styrylchlorid und Ammoniak in absolutalkoholischer Lösung ist bereits von Ramdohr[1]) untersucht. Er fand, daß, wenn man Styrylchlorid mit dem zehnfachen Volumen alkoholischen Ammoniaks im Einschlußrohr drei Tage lang auf 100° erhitzt, sich Styrylaminchlorhydrat bildet. Wie Posner[2]) feststellte, bildet sich hierbei jedoch hauptsächlich die sekundäre und tertiäre Base, während die Ausbeute an Styrylamin, der primären Base, außerordentlich schlecht ist. Diese Produkte werden nach Posner so getrennt, daß man den Rückstand, der beim Eindampfen des angesäuerten Rohrinhaltes hinterbleibt, in einem großen Schütteltrichter mit gleichen Teilen kalten Wassers und Aethers längere Zeit heftig schüttelt; hierbei löst der Aether Beimengungen, während Styrylaminchlorhydrat in die wässerige Lösung übergeht, und die in kaltem Wasser und in Aether unlöslichen Chlorhydrate des Di- und Tristyrylamins als schneeweißes, krystallinisches Pulver sich zwischen beiden Flüssigkeitsschichten ausscheiden. Durch Eindampfen der wässerigen Lösung erhält man Styrylaminchlorhydrat, verunreinigt mit Ammoniumchlorid. Die sekundäre Base wird von der tertiären durch Essigäther getrennt, in dem Distyrylaminchlorhydrat schwer, Tristyrylaminchlorhydrat dagegen leicht löslich ist.

Posner beschrieb in seiner Mitteilung (l. c.) die Eigenschaften der freien Basen und einiger Derivate. Der eine von uns[3]) erhielt bei den in der I. Mitteilung erwähnten Versuchen zur Synthese des Ephedrins Styrylaminchlorhydrat in besserer Ausbeute als Ramdohr sowie Posner, indem er Styrylchlorid 8 Tage lang mit der zehnfachen Menge alkoholischen Ammoniaks von 10% in einer verschlossenen Flasche bei gewöhnlicher Temperatur stehen ließ. Hierbei entsteht, wie wir feststellten, außer Mono- nur noch Distyrylaminchlorhydrat, während die tertiäre Base nicht gebildet wird.

---

[1]) Liebig's Jahresberichte 1858, 448.
[2]) Berl. Ber. 1893, **26**, 1858.
[3]) Arch. d. Pharm. 1906, **244**, 272.

Um die Bedingungen kennen zu lernen, welche für die Entstehung entweder der primären oder der sekundären bezw. tertiären oder auch der noch unbekannten quartären Verbindung günstig sind, wurde die Reaktion zwischen Styrylchlorid und alkoholischem Ammoniak in stark verdünnter wie auch in konzentrierter Lösung bei gewöhnlicher Temperatur untersucht. Im letzteren Falle wurde Methylalkohol als Lösungsmittel gewählt, da dieser erheblich mehr Ammoniak aufnimmt als Aethylalkohol. Die Einwirkungsdauer betrug jedesmal mindestens 4 Wochen. Aus der folgenden Tabelle ist ersichtlich, daß mit steigender Ammoniakkonzentration die Substitution der H-Atome des Ammoniaks durch Styrylreste zunimmt.

No.	Menge des Styryl-chlorids g	Menge des Ammo-niaks g	Art und Menge d. Lösungs-mittels g	Produkte der Reaktion	
				gesamte	hauptsächliche
I.	50,0	5,55	Aethyl-alkohol 500,0	Ammonium-chlorid Styrylamin-chlorhydrat Distyrylamin-chlorhydrat	Styrylamin-chlorhydrat
II.	50,0	55,50	Methyl-alkohol 555,0	Ammonium-chlorid Styrylamin-chlorhydrat Distyrylamin-chlorhydrat Tristyrylamin	Sämtliche drei Basen in annähernd gleicher Menge
III.	50,0	55,50	Methyl-alkohol 317,0	Ammonium-chlorid Distyrylamin-chlorhydrat Tristyrylamin	Tristyrylamin (Schmp. 92°)

b) Tetrastyrylammoniumchlorid. (?)

Nach diesen Versuchen mußte es auffallend erscheinen, daß die Reaktion nur bis zur Bildung der tertiären Base fortschreitet, während die Bildung der theoretisch noch zu erwartenden quartären Verbindung, des Tetrastyrylammoniumchlorids, unter obigen

Bedingungen nicht eintritt. Nach den bisher gewonnenen Erfahrungen erschien die Bildung der quartären Verbindung möglich, wenn die Konzentration möglichst hoch und zugleich ein Lösungsmittel gewählt wurde, in dem sowohl die primäre, sekundäre und tertiäre Base, die ja bei großem Ueberschuß an Ammoniak stets in freiem Zustande, nicht als Chlorhydrate vorhanden sein müssen, löslich, das zu erwartende Chlorid der quartären Ammoniumbase, das gegen Ammoniak beständig sein muß, unlöslich ist. Für diese Zwecke schienen Aether oder Benzol als Lösungsmittel am besten geeignet zu sein.

Es wurden daher zunächst je 10,0 g Styrylchlorid in je 100 ccm Aether und 100 ccm Benzol gelöst und diese Lösungen mit trockenem Ammoniakgas bei 0° gesättigt. Trotz monatelangem Stehen schieden sich hierbei jedoch nur wenige Krystalle ab, die aus Ammoniumchlorid bestanden, außerdem bildete sich wenig Tristyrylamin, das in Lösung verblieb; die Hauptmenge des Styrylchlorids blieb in beiden Fällen unverändert. Es war somit die Ammoniakmenge, die vom Aether bezw. Benzol aufgenommen war, zu gering. Um sie zu erhöhen, wurde bei dem folgenden Versuche das Ammoniak in konzentrierter methylalkoholischer Lösung dem Aether zugeführt: 50,0 g Styrylchlorid, 18,8 g einer methylalkoholischen Ammoniaklösung von 14,62% (= 2,75 g) NH_3 und 50 ccm wasserfreien Aethers blieben in wohlverschlossener Flasche 14 Tage lang miteinander in Berührung. Die Flüssigkeit trübte sich bald und schied dann Krystalle aus, die sich langsam vermehrten und, wie später nachgewiesen wurde, aus Chlorammon bestanden. Am 10. Tage erstarrte beim Umschütteln die ganze Flüssigkeit plötzlich zu einem dicken Krystallbrei.

Das Reaktionsgemisch wurde in einem Scheidetrichter mit viel Wasser und Aether geschüttelt.

Die wässerige Ausschüttelungsflüssigkeit enthielt nur Chlorammon; Styrylaminchlorhydrat war in ihr nicht nachzuweisen.

Die ätherische Ausschüttelungsflüssigkeit enthielt außer unverändertem Styrylchlorid eine geringe Menge freies Tristyrylamin, das durch Ausschütteln der ätherischen Flüssigkeit mit salzsäurehaltigem Wasser in Form seines Chlorhydrates erhalten wurde: Schmp. 107°.

1. 0,2366 g Substanz lieferten 0,0846 g AgCl.
2. 0,2400 g Substanz lieferten 0,0824 g AgCl.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$(C_9H_9)_3N.HCl$:
Cl	8,84	8,48	8,82%

Zwischen beiden Ausschüttelungsflüssigkeiten schwamm die ganze übrige Krystallmasse, die sich bei der Reaktion ausgeschieden hatte. Die Annahme, daß diese analog den früheren Versuchen aus Di- und Tristyrylaminchlorhydrat bestehen müsse, erwies sich als irrig; denn nach dem Umkrystallisieren aus Essigäther zeigten die Krystalle einen konstanten Schmelzpunkt von 189°, der also mit keinem der bisher aus Styrylchlorid und Ammoniak dargestellten Produkte übereinstimmte, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Schmelzpunkt der freien Base	Schmelzpunkt des Chlorhydrates
Styrylamin	flüssig	236°
Distyrylamin	„	223°
Tristyrylamin	92°	107°

1. 0,1756 g Substanz lieferten 0,5260 g CO_2 und 0,1054 g H_2O.
2. 0,2396 g Substanz lieferten 0,7186 g CO_2 und 0,1526 g H_2O.
3. 0,1546 g Substanz lieferten 0,4636 g CO_2 und 0,1016 g H_2O.

Gefunden:

	1.	2.	3.	Mittel:
C	81,69	81,73	81,78	81,73%
H	6,71	7,12	7,36	7,06%

1. 0,1816 g Substanz lieferten bei 23° und 762 mm 6,3 ccm N.
2. 0,2786 g Substanz lieferten bei 21° und 760 mm 10,1 ccm N.
3. 0,2448 g Substanz lieferten bei 21° und 760 mm 9,0 ccm N.

Gefunden:

	1.	2.	3.	Mittel:
N	4,01	4,20	4,26	4,15%

1. 0,2966 g Substanz lieferten 0,0802 AgCl
2. 0,2538 g Substanz lieferten 0,0682 AgCl (Carius)
3. 0,2024 g Substanz lieferten 0,0560 AgCl
4. 0,1792 g Substanz lieferten 0,0482 AgCl (direkt)

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.	Mittel:
Cl	6,68	6,64	6,84	6,65	6,70%

Diese Analysendaten stimmen sehr schlecht auf Tetrastyrylammoniumchlorid $(C_9H_9)_4NCl$, dagegen leidlich auf die Formel $C_{72}H_{73}N_3Cl_2$, die sich vielleicht in $(C_9H_9)_8HN_3Cl_2$ auflösen läßt:

Gefunden im Mittel:	Berechnet für $C_{36}H_{36}NCl$:	Berechnet für $C_{72}H_{73}N_3Cl_2$:
C 81,73	83,44	82,25%
H 7,06	7,01	7,00%
N 4,15	2,71	4,00%
Cl 6,70	6,85	6,75%

Nitrat. Nachdem bei der direkten Chlorbestimmung, die wegen der sehr geringen Wasserlöslichkeit der Substanz in verdünntem Alkohol, der mit Salpetersäure angesäuert war, ausgeführt wurde, das Chlorsilber abfiltriert war, schied sich in dem Filtrat beim Erkalten ein Nitrat in feinen, weißen Nadeln aus. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol besaß es den Schmp. 201°.

0,1594 g Substanz lieferten bei 23° und 766 mm 8,8 ccm N.

Gefunden:	Berechnet für $C_{36}H_{36}N(NO_3)$:	Berechnet für $C_{72}H_{73}N_3(NO_3)_2$:
N 6,29	5,15	6,34%

Jodid. 0,5 g Substanz wurden in Alkohol gelöst und mit 25 ccm einer 5%igen absolutalkoholischen Jodnatriumlösung (= 1,19 g NaJ) mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die erkaltete Lösung wurde dann vom Chlornatrium abfiltriert, eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen. Nachdem dieselbe Manipulation noch einmal wiederholt war, wurde die warme alkoholische Lösung mit Wasser bis zur leichten Trübung versetzt. Das Jodid schied sich beim Erkalten in Form kleiner Nadeln ab, die sich am Lichte schwach gelb färbten. Schmp. 176°.

0,1318 g Substanz lieferten 0,0498 g AgJ (Carius).

Gefunden:	Berechnet für $C_{36}H_{36}NJ$:	Berechnet für $C_{72}H_{73}N_3J_2$:
J 20,42	20,84	20,58%

Tristyrylamin und Styrylchlorid.

Um nun die Frage zu entscheiden, ob es sich bei dem Stoffe aus Styrylchlorid und Ammoniak, dessen Chlorid, Nitrat und Jodid soeben beschrieben sind, um Tetrastyrylammonium oder aber, wie es nach den Analysendaten den Anschein hat, um einen komplizierter zusammengesetzten Ausweichkörper handelt, wurde zunächst versucht, Tetrastyrylammoniumchlorid aus Tristyrylamin und Styrylchlorid darzustellen. Zu diesem Zwecke wurden 10 g Tristyrylamin mit 4 g Styrylchlorid eine halbe Stunde lang auf 100° erwärmt. Dabei entstand anfangs eine klare Lösung; bald aber schieden sich Krystallnädelchen ab, und schließlich erstarrte das Gemisch zu einer festen krystallinischen Masse. Diese wurde mit Aether wiederholt ausgekocht, wodurch sowohl unverändertes Tristyrylamin wie Styrylchlorid entfernt werden mußten, und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es resultierten kleine weiße Nadeln, die bei 189° schmolzen, ein Schmelzpunkt, der mit dem des oben beschriebenen Chlorids übereinstimmt.

Ein Gemisch der beiden Chloride zeigte keine Schmelzpunkterniedrigung.

0,1722 g Substanz lieferten bei 18° und 789 mm 5,4 ccm N.
0,1600 g Substanz lieferten bei 19° und 789 mm 5,0 ccm N.

	Gefunden:		Berechnet für	
	1.	2.	$(C_9H_9)_4N.Cl$:	$C_{72}H_{73}N_2Cl_3$:
N	3,81	3,80	2,70	4,00%

Um etwa vorhandenes Tristyrylamin (3,85% N) sowie Ammoniumchlorid zu entfernen, wurden zum Ueberfluß noch beide Chloride, sowohl das aus Styrylchlorid und Ammoniak, wie das aus Styrylchlorid und Tristyrylamin, wiederholt mit Aether und Wasser ausgeschüttelt und dann wiederholt aus absolutem Alkohol umkrystallisiert.

Nach dieser Reinigung wurde folgender Stickstoffgehalt gefunden:

a) Chlorid aus Styrylchlorid und Ammoniak in ätherischer Lösung:

0,2598 g Substanz lieferten bei 18° und 729 mm 8,8 ccm N = 3,81%
0,3186 g Substanz lieferten bei 17° und 749 mm 11 ccm N = 3,98%
0,2312 g Substanz lieferten bei 17° und 745 mm 8 ccm N = 3,97%

b) Chlorid aus Styrylchlorid und Tristyrylamin:

0,1508 g Substanz lieferten bei 24° und 729 mm 5,8 ccm N = 4,24%
0,2018 g Substanz lieferten bei 17° und 745 mm 7,2 ccm N = 4,02%

Nach diesen Analysen liegt der Stickstoffgehalt in beiden Fällen erheblich höher, als sich für Tetrastyrylammoniumchlorid berechnet. Unter dem Einflusse von Natriumamalgam liefern jedoch beide Chloride lediglich Tristyrylamin und Phenylpropylen (vergl. die IV. Mitteilung), und wir möchten sie daher vorerst noch trotz der obigen Analysendaten als Tetrastyrylammoniumchlorid ansehen. Versuche zur endgültigen Klärung der Konstitution des Chlorids vom Schmp. 189° sind im Gange, haben aber bis jetzt noch nicht abgeschlossen werden können.

II. Styrylchlorid und aliphatische Amine.

a) Styrylchlorid und Methylamin.

Das Verhalten von Styrylchlorid gegen Methylamin in 33%iger absulutalkoholischer Lösung hat bereits der eine von uns[1]) untersucht; dabei wurde nur Styrylmethylaminchlorhydrat charakterisiert. Um zu untersuchen, ob in der Tat nur dieses sekundäre Amin oder auch etwa die tertiäre bezw. quartäre Verbindung entstände, wurde der Versuch wiederholt.

[1]) Arch. d. Pharm. 1906, 244, 277.

Nach den früheren Angaben (l. c.) wurden 10,0 g Styrylchlorid mit 25,0 g 33%iger absolutalkoholischer Methylaminlösung, jedoch unter Eiskühlung, gemischt; hierbei trat Erwärmung ein; allmählich schieden sich farblose, durchsichtige Krystalle ab. Nachdem das Gemisch längere Zeit in Eis gestanden hatte, wurden die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt und aus einem Gemisch von Alkohol und Aether umkrystallisiert. Sie wurden so in Form kleiner weißer Blättchen vom Schmp. 228° gewonnen. Dieser Schmelzpunkt stimmt mit dem des Methylaminchlorhydrates überein; auch die Analyse des Platindoppelsalzes (Schmp. 224° unter Zersetzung) führte auf Methylaminchlorhydrat.

0,1696 g Substanz lieferten 0,0694 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $[(CH_3)H_2N.HCl]_2PtCl_4$:
Pt 41,04	41,30%

Die vom Methylaminchlorhydrat abgesaugte alkoholische Lösung wurde nun zur Entfernung des ungebundenen Methylamins und des Alkohols auf dem Wasserbade abdestilliert. Es hinterblieb eine dicke, zähflüssige Masse, in der sich beim Erkalten reichlich Krystalle abschieden. Zur Entfernung unveränderten Styrylchlorids wurde das Ganze mit Salzsäure angesäuert und in einem Scheidetrichter mit gleichen Mengen Wasser und Aether ausgeschüttelt. Der Aether nahm das unveränderte Styrylchlorid auf, in der wässerigen Flüssigkeit löste sich dagegen das entstandene Styrylmethylaminchlorhydrat; zwischen beiden Flüssigkeiten schwamm ein grünliches Oel, das, da es in Aether unlöslich war, kein Styrylchlorid sein konnte. Nachdem dieses Oel abgetrennt war, schieden sich darin nach sehr langem Stehen kleine weiße Krystalle in sehr geringer Menge ab; Versuche, die Bestandteile des Oeles zu isolieren, hatten keinen Erfolg, doch ist vielleicht Methyldistyrylaminchlorhydrat bezw. Methyltristyrylammoniumchlorid darin enthalten.

Die wässerige Ausschüttelungsflüssigkeit wurde auf dem Wasserbade eingedampft, und die zurückbleibenden Krystalle aus Alkohol und Aether umkrystallisiert. Sie besaßen den Schmp. 151,5°, der mit dem von E m d e für Styrylmethylaminchlorhydrat

$$(C_6H_5.CH:CH.CH_2)(CH_3)HN.HCl$$

angegebenen übereinstimmt.

1. 0,2076 g Substanz lieferten 0,1614 g AgCl.
2. 0,1964 g Substanz lieferten 0,1542 g AgCl.

Gefunden:		Berechnet für
1.	2.	$(C_9H_9)(CH_3)HN.HCl$:
Cl 19,22	19,41	19,31%

b) Styrylchlorid und Dimethylamin.

20,0 g Styrylchlorid wurden unter Kühlung mit 17,4 g einer 33%igen absoltutalkoholischen Lösung von Dimethylamin gemischt. Beim Mischen trat Erwärmung ein, zugleich färbte sich die Flüssigkeit etwas dunkler; bei längerem Stehen in Eis schieden sich feine Krystallnadeln ab. Diese wurden von der vorher stark abgekühlten Flüssigkeit durch Absaugen getrennt. Sie waren äußerst hygroskopisch und erwiesen sich, wie die Analyse des Platindoppelsalzes (Schmp. 205°) ergab, als Dimethylaminchlorhydrat:

0,2096 g Substanz lieferten beim Glühen 0,0808 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $[(CH_3)_2HN.HCl]_2PtCl_4$:
Pt 38,54	38,98%

Die vom Dimethylaminchlorhydrat abgesaugte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade vom überschüssigen Alkohol und Dimethylamin befreit, und der Rückstand im Scheidetrichter mit gleichen Teilen Wasser und Aether ausgeschüttelt. Der Aether nahm hierbei unverändertes Styrylchlorid auf. Die wässerige Schicht wurde vom Aether getrennt, mit Kaliumhydroxyd versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether wurde mit Chlorcalcium getrocknet und mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Hierbei schied sich ein Chlorid in kleinen weißen Blättchen aus, das durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Aether leicht rein erhalten wurde (Schmp. 188°), und sich als Styryl-dimethylamin-chlorhydrat ($C_6H_5.CH:CH.CH_2)(CH_3)_2N.HCl$ erwies:

1. 0,2090 g Substanz lieferten 0,1520 g AgCl.
2. 0.2936 g Substanz lieferten 0,2136 g AgCl.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{11}H_{16}NCl$:
Cl	17,98	17,98	17,93%

Das Platindoppelsalz, $[(C_6H_5.CH:CH.CH_2)(CH_3)_2N.HCl]_2PtCl_4$, krystallisiert aus heißem Wasser in Form schöner rotgelber Nadeln. Schmp. 140°.

0,1752 g Substanz lieferten beim Glühen 0,0472 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{32}N_2Cl_6Pt$:
Pt 26,94	26,62%

Dimethyl-distyryl-ammoniumchlorid. $(C_6H_5.CH:CH.CH_2)_2(CH_3)_2N.Cl$.

Die wässerige Flüssigkeit wurde nach Abtrennung der tertiären Base mit Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde zur Entfernung des Chlorkaliums mit absolutem Alkohol aufgenommen, filtriert, die alkoholische Lösung

nochmals eingedampft u. s. w. Nach dem Abdestillieren des Alkohols blieb das Chlorid der Ammoniumbase zurück, das beim Erkalten krystallinisch erstarrte.

Das Platindoppelsalz, $[(C_6H_5.CH:CH.CH_2)_2(CH_3)_2NCl]_2PtCl_4$, fiel auf Zusatz von Platinchlorid zur wässerigen Lösung der Ammoniumverbindung als gelber Niederschlag aus, der in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich war und sich nicht umkrystallisieren ließ. Schmp. 192°.

0,1690 g Substanz lieferten beim Glühen 0,0338 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $C_{40}H_{48}N_2Cl_6Pt$:
Pt 20,00	20,21%

Das Cadmiumdoppelsalz, $[(C_6H_5.CH:CH.CH_2)_2(CH_3)_2N.Cl]_2CdCl_2$ fiel auf Zusatz von Cadmiumchlorid zur wässerigen Lösung des quartären Ammoniumchlorids ölig aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol, dem etwas Salzsäure zugesetzt war, wurde es in Form kleiner weißer Nadeln erhalten. Schmp. 161°.

1. 0,1770 g Substanz lieferten bei der Elektrolyse 0,0242 g Cd.
2. 0,2196 g Substanz lieferten bei der Elektrolyse 0,0292 g Cd.

Gefunden:		Berechnet für
1.	2.	$C_{40}H_{48}N_2Cl_4Cd$:
Cd 13,67	13,29	13,86%

Aus Styrylchlorid und Dimethylamin hatten sich bei dem Versuche also Styryl-dimethyl-amin und Distyryl-dimethyl-ammoniumchlorid gebildet. Man kann die Ausbeute an tertiärer Base beträchtlich erhöhen, wenn man die Spaltung des quartären Chlorids mittels Natriumamalgam in der bei Dibenzyl-dimethyl-ammoniumchlorid angegebenen Weise benutzt (vergl. die IV. Mitteilung).

c) Styrylchlorid und Aethylamin.

16,94 g Styrylchlorid wurden in 20 ccm absolutem Aether gelöst und unter Eiskühlung mit 5,0 g Aethylamin versetzt. Schon nach kurzer Zeit schieden sich reichlich Krystalle ab. Diese wurden nach 3 Tagen abgesaugt und aus Alkohol und Aether umkrystallisiert. Es wurden so kleine, sehr hygroskopische Blättchen erhalten, die aus salzsaurem Aethylamin bestanden:

Das Platindoppelsalz krystallisierte aus verdünntem Alkohol in orangefarbenen Blättchen, die bei 205° unter Zersetzung und Aufblähen schmolzen.

0,2050 g Substanz lieferten beim Glühen 0,0792 g Pt.

Gefunden:	Berechnet:
Pt 38,63	38,98%

Aethyl-tristyryl-ammoniumchlorid:
$(C_6H_5.CH:CH.CH_2)_3(C_2H_5)N.Cl$.

Die vom salzsauren Aethylamin befreite Flüssigkeit hinterließ nach dem Verdunsten einen krystallinischen Rückstand. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Aether und dann aus viel heißem Wasser wurden daraus weiße Blättchen erhalten, die bei 188° schmolzen, und aus Aethyl-tristyryl-ammoniumchlorid bestanden.

Bemerkenswert ist, daß die heiße wässerige Lösung alkalische Reaktion zeigt.

1. 0,2760 g Substanz lieferten bei 24° und 762 mm 7,6 ccm N
2. 0,1566 g Substanz lieferten 0,0522 g AgCl
3. 0,3320 g Substanz lieferten 0,1106 g AgCl } nach Carius.
4. 0,2114 g Substanz lieferten 0,0744 g AgCl

	Gefunden:				Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	$C_{29}H_{32}N.Cl$:
N	3,28	—	—	—	3,26%
Cl	—	8,24	8,23	8,31	8,25%

Das Platindoppelsalz, $[(C_9H_9)_3(C_2H_5)NCl]_2PtCl_4$, fiel auf Zusatz von Platinchlorid zur alkoholischen Lösung des quartären Chlorids als gelber Niederschlag aus, der wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht umkrystallisiert werden konnte. Schmp. 184°.

0,1744 g Substanz lieferten beim Glühen 0,0278 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $C_{58}H_{64}N_2Cl_6Pt$:
Pt 15,94	16,28%

Es hatte sich somit bei diesem Versuch in bemerkenswerter Abweichung gegenüber dem übernächsten mit Propylamin, in der Hauptsache nicht die tertiäre Base, sondern das quartäre Chlorid gebildet.

d) Styrylchlorid und Triäthylamin.

Triäthyl-styryl-ammoniumchlorid
$(C_2H_5)_3(C_6H_5.CH:Ch.Ch_2)N.Cl$.

Wird dieser Versuch in ätherischer Lösung ausgeführt, so gelangt man zwar zu schön ausgebildeten Krystallen des Triäthyl-styryl-ammoniumchlorids, doch ist dabei die Ausbeute an quartärem Chlorid so gering, und der Verlauf der Reaktion so langsam, daß es zweckmäßiger ist, die Komponenten ohne Lösungsmittel aufeinander einwirken zu lassen.

Demnach ließ man 5,0 g Triäthylamin 5 Tage lang mit 7,5 g Styrylchlorid stehen. Es schied sich allmählich ein sirupartiger Bodensatz ab, der dann schnell zunahm, zuletzt fast die ganze

Flüssigkeit anfüllte und dabei allmählich krystallinische Struktur annahm. Zur Entfernung unveränderten Triäthylamins und Styrylchlorids wurde das Reaktionsprodukt auf dem Wasserbade wiederholt mit wasserfreiem Aether ausgekocht. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb das Chlorid der Ammoniumbase als schwach gelbgefärbter, dicker Sirup zurück, der im Exsikkator bald krystallinisch erstarrte. In Wasser war das Chlorid sehr leicht löslich.

Das Platindoppelsalz, $[(C_2H_5)_3(C_6H_5.CH:CH.CH_2)N.Cl]_2PtCl_4$, fiel auf Zusatz von Platinchlorid zur wässerigen Lösung des Triäthyl-styryl-ammoniumchlorids als rotgelber Niederschlag aus, der durch Umkrystallisieren aus alkoholischer Salzsäure als feines, orangegelbes Krystallpulver erhalten wurde. Schmp. 180°.

0,2062 g Substanz lieferten beim Glühen 0,0484 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $C_{30}H_{48}N_2Cl_6Pt$:
Pt 23,49	23,76%

Das Golddoppelsalz, $[(C_2H_5)_3(C_6H_5.CH:CH.CH_2)NCl]AuCl_3$, wurde durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in Form kleiner, rein gelber Blättchen erhalten. Schmp. 107°.

0,1034 g Substanz lieferten beim Glühen 0,0364 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{24}NCl_4Au$:
Au 35,20	35,39%

e) Styrylchlorid und Propylamin.

Zu 12,5 g Styrylchlorid, die in 20 ccm absolutem Aether gelöst waren, wurden 5,0 g Propylamin gefügt. Es trat allmählich eine reichliche Krystallabscheidung ein. Nach 8 Tagen wurden die Krystalle, die aus zarten weißen Blättchen bestanden, abgesaugt und aus Alkohol und Aether umkrystallisiert. Sie waren sehr hygroskopisch und bestanden aus salzsaurem Propylamin.

Das Platindoppelsalz, $[(C_3H_7)H_2N.HCl]_2PtCl_4$, wurde aus heißem Wasser in Form rotgelber Nadeln erhalten, die unter Zersetzung und Aufblähen bei 211—212° schmolzen.

0,1455 g Substanz lieferten beim Glühen 0,0543 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{20}N_2Cl_6Pt$:
Pt 36,92	36,91%

Distyryl-propyl-aminchlorhydrat.
$(C_6H_5.CH:CH.CH_2)_2(C_3H_7)N.HCl$.

Die vom salzsauren Propylamin befreite Flüssigkeit stellte nach dem Verdunsten des Aethers ein schwach gelbgefärbtes Oel dar. Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine getrocknete

ätherische Lösung dieses Oeles fiel ein dicker weißer Krystallbrei aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Essigäther bildeten diese Krystalle weiße Blättchen, die bei 167° schmolzen.

1. 0,2234 g Substanz lieferten direkt gefällt 0,0970 g AgCl.
2. 0,2058 g Substanz lieferten direkt gefällt 0,0892 g AgCl.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{21}H_{26}NCl$:
Cl	10,73	10,71	10,82%

Das Platindoppelsalz, $[(C_6H_5.CH:CH.CH_2)_2(C_3H_7)N.HCl]_2PtCl_4$, fiel auf Zusatz von Platinchlorid zur wässerigen Lösung des Chlorids ölig aus, wurde aber bald fest. Es gelang nicht, es umzukrystallisieren. Schmp. 122°.

0,1866 g Substanz lieferten beim Glühen 0,0362 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $C_{42}H_{52}N_2Cl_6Pt$:
Pt 19,33	19,63%

Es hatte sich bei diesem Versuche außer dem salzsauren Salz des Propylamins also nur Distyrylpropylamin, dagegen nicht die sekundäre oder quartäre Verbindung gebildet.

f) Styrylchlorid und Tripropylamin.

Tripropyl-styryl-ammoniumchlorid $(C_3H_7)_3(C_6H_5.CH:CH.CH_2)N.Cl$.

5,0 g Tripropylamin und 5,3 g Styrylchlorid schieden bei gewöhnlicher Temperatur einen dicken, sirupartigen Bodensatz ab, der zum Teil krystallinisch wurde. Zur Entfernung des unveränderten Styrylchlorids und Propylamins wurde das Reaktionsgemisch nach 3 Tagen wiederholt mit Aether ausgekocht. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb eine zähflüssige, schwach gelb gefärbte Masse zurück, die im Vakuumexsikkator bald krystallinisch erstarrte.

Das Platindoppelsalz, $[(C_6H_5.CH:CH.CH_2)(C_3H_7)_3N.Cl]_2PtCl_4$, war in alkoholischer Salzsäure sehr leicht löslich, wurde aber durch Zusatz von Aether zu dieser Lösung in Form schöner, orangegelber Blättchen erhalten. Schmp. 197°.

1. 0,1508 g Substanz lieferten beim Glühen 0,0308 g Pt.
2. 0,1094 g Substanz lieferten beim Glühen 0,0224 g Pt.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{36}H_{60}N_2Cl_6Pt$:
Pt	20,42	20,47	20,99%

Das Golddoppelsalz, $[(C_6H_5.CH:CH.CH_2)(C_3H_7)_3NCl]AuCl_3$, wurde durch Zusatz von Goldchlorid zur wässerigen Lösung

des Tripropyl-styryl-ammoniumchlorids und Umkrystallisieren des erhaltenen Niederschlages aus verdünntem Alkohol in Form rein gelber Blättchen erhalten. Schmp. 96°.

0,1252 g Substanz lieferten beim Glühen 0,0496 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{30}NCl_4Au$:
Au 32,71	32,90%

III. Styrylchlorid und isocyklische Amine.

a) Styrylchlorid und Anilin.

5,0 g Styrylchlorid wurden in 20 ccm absolutem Aether gelöst und zu dieser Lösung 9,0 g frisch destilliertes Anilin gefügt. Bereits nach kurzer Zeit trat eine starke Krystallabscheidung ein, während die ganze Flüssigkeit zugleich eine dunkelrote Farbe annahm. Nach 10 Tagen wurden die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt und aus Alkohol und Aether umkrystallisiert. Wie der Schmelzpunkt von 195° und der Chlorgehalt beweisen, bestanden sie aus salzsaurem Anilin.

0,1874 g Substanz lieferten 0,2076 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für $(C_6H_5)H_2N.HCl$:
Cl 27,39	27,41%

Distyrylanilin $(C_6H_5)(C_6H_5.CH:CH.CH_2)_2N$. Von der vom salzsauren Anilin befreiten ätherischen Flüssigkeit wurde der Aether abdestilliert und der dunkelrotbraune, krystallinische Rückstand mit wenig heißem Alkohol aufgenommen. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung schieden sich gelbliche, körnige Krystalle ab, die durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol als schöne, schwach gelbe, glänzende Nadeln gewonnen wurden. Schmp. 88°. Sie bestanden aus Distyrylanilin:

1. 0,1270 g Substanz lieferten 0,4120 g CO_2.
2. 0,2002 g Substanz lieferten 0,6514 g CO_2 und 0,1233 g H_2O.
3. 0,2364 g Substanz lieferten bei 18° und 758 mm 9 ccm N.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_{24}H_{23}N$:
C	88,38	88,74	—	88,57%
H	—	6,89	—	7,13%
N	—	—	4,45	4,30%

Das Platindoppelsalz des Distyrylanilins, $[(C_6H_5)(C_6H_5.CH:CH.CH_2)_2N.HCl]_2PtCl_4$, fiel auf Zusatz von Platinchlorid zur Lösung der Base in alkoholischer Salzsäure als orangegelber Niederschlag aus, der durch Umkrystallisieren aus alkoholischer Salzsäure als orangegelbes, lockeres Krystallpulver erhalten wurde. Die Krystalle schmelzen bei 173° unter Zersetzung und Aufblähen.

0,0764 g Substanz lieferten beim Glühen 0,0140 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{18}N_2Cl_6Pt$:
Pt 18,32	18,38%

Es gelang nicht, ein Golddoppelsalz herzustellen, da auf Zusatz von Goldchlorid zur mit Salzsäure angesäuerten, alkoholischen Lösung des Distyrylanilins Reduktion eintrat.

b) Styrylchlorid und Methylanilin.

Nach einigen Versuchen mit Styrylchlorid und Methylanilin in ätherischer Lösung, die ein schwer trennbares Gemisch ergaben, wurden 12,8 g Styrylchlorid mit 9,0 g Methylanilin ohne Zusatz eines Lösungsmittels zusammengebracht. Die anfangs gelbe Flüssigkeit färbte sich bald intensiv rot, während sie zugleich zähflüssiger wurde, bis zuletzt eine harte, glasige, dunkelrote Masse entstand. Nach 4 Tagen wurde das Reaktionsprodukt zur Entfernung des unveränderten Methylanilins und Styrylchlorids sowie des etwa entstandenen salzsauren Methylanilins mit schwach salzsäurehaltigem Wasser und mit Aether ausgeschüttelt. Hierbei setzte sich am Boden des Scheidetrichters ein dickes rotes Oel ab, das von beiden Lösungsmitteln nicht aufgenommen wurde und Methyl-phenyl-distyryl-ammoniumchlorid $(CH_3)(C_6H_5)C_6H_5.CH:CH.CH_2)NCl$ gewesen sein dürfte, wie insbesondere die später (vergl. die IV. Mitteilung) beschriebene Spaltung in Methyl-phenyl-styryl-amin und Phenylpropylen beweist. Nachdem es von den beiden Ausschüttelungsflüssigkeiten abgetrennt war, wurde es nochmals erst mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser ausgeschüttelt. Bei der Behandlung mit reinem Wasser nahm das anfangs hellrote, durchsichtige Oel allmählich eine mehr violette Farbe an, und wurde zugleich undurchsichtig und fest. Bei längerem Stehen unter Wasser bildeten sich feine weiße Krystallnadeln, die bei 72° schmolzen. Zur Ausführung einer Analyse reichte die Menge der Krystalle nicht aus.

Das Platindoppelsalz war nur äußerst schwierig zu erhalten, da es sehr zur Zersetzung neigt. Zur Darstellung wurde nach vielen mißlungenen Versuchen das Oel in alkoholischer Salzsäure gelöst und diese Lösung zu einer wässerigen Platinchloridlösung hinzugefügt. Es entstand sofort ein hellgelber, amorpher Niederschlag, der sich nicht ohne Zersetzung umkrystallisieren ließ. Nach dem Absaugen und Trocknen schmolz das Salz nach vorherigem Aufblähen bei 117°. Beim Aufbewahren zersetzte es sich langsam.

1. 0,1366 g Substanz lieferten beim Glühen 0,0268 g Pt.
2. 0,1874 g Substanz lieferten beim Glühen 0,0358 g Pt.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{50}H_{52}N_2Cl_6Pt$:
Pt	19,61	19,10	17,90%

Da die gefundenen Werte mit der Berechnung für ein normales Platindoppelsalz nicht übereinstimmen, sich vielmehr der Formel $[(CH_3)(C_6H_5)(C_9H_9)_2NCl]_2PtCl_2$ = 19.15% Pt nähern, so liegt hier allem Anscheine nach ein Platinchlorürdoppelsalz vor.

Versuche, das Gold-, Cadmium- oder Quecksilberdoppelsalz herzustellen, mißlangen.

Außer dem Chlorid der Ammoniumbase hatte sich scheinbar bei diesem Versuche keine andere Base gebildet, da es nicht gelang, die etwa noch zu erwartende tertiäre Base zu isolieren.

c) Styrylchlorid und Dimethylanilin.

25,0 g Styrylchlorid blieben mit 19.5 g Dimethylanilin 14 Tage lang stehen. Während dieser Zeit schied sich in der klaren Flüssigkeit zuerst eine hellgelbe, sirupartige Schicht ab, die allmählich zunahm und dabei körnig-krystallinisch erstarrte. Zur Entfernung unveränderten Styrylchlorids und Dimethylanilins wurde das Reaktionsprodukt wiederholt mit wasserfreiem Aether ausgeschüttelt.

Die krystallinische Masse, die zurückblieb, erwies sich als

Dimethyl-phenyl-styryl-ammoniumchlorid
$[(CH_3)_2(C_6H_5)(C_6H_5.CH:CH.CH_2)N.Cl]$.

Es stellt eine hellgelbe, körnig-krystallinische Masse mit äußerst hygroskopischen Eigenschaften dar.

Das Platindoppelsalz. $[(CH_3)_2(C_6H_5)(C_6H_5.CH:CH.CH_2)N.Cl]_2PtCl_4$, fiel auf Zusatz von Platinchlorid zu einer wässerigen Lösung als braune, amorphe Masse aus, die sich nur schwer aus alkoholischer Salzsäure umkrystallisieren ließ, wobei es zum Teil zersetzt wurde. Es wurde in Form dunkelbrauner Nadeln erhalten, die bei 177° unter Zersetzung und Aufblähen schmolzen.

0,1822 g Substanz lieferten beim Glühen 0,0404 g Pt.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{34}H_{40}N_2Cl_6Pt$:
Pt	22,17	21,99%

Das Cadmiumdoppelsalz, $[(CH_3)_2(C_6H_5)(C_6H_5.CH:CH.CH_2)N.Cl]_2CdCl_2$ wurde auf Zusatz von wässeriger Cadmiumchloridlösung zur wässerigen Lösung der Ammoniumverbindung als festes Oel erhalten, das aus heißem Wasser in rosafarbenen Nadeln krystallisierte. Schmp. 141°.

1. 0.2318 g Substanz lieferten bei der Elektrolyse 0,0348 g Cd.
2. 0,2586 g Substanz lieferten bei der Elektrolyse 0,0400 g Cd.

Gefunden:		Berechnet für
1.	2.	$C_{34}H_{40}N_2Cl_4Cd$
Cd 15,01	15,46	15,38%

Die Darstellung eines Golddoppelsalzes mißlang, da Goldchlorid durch eine wässerige oder alkoholische Lösung des quartären Chlorids sofort reduziert wurde.

IV. Styrylchlorid und heterocyklische Amine.

a) Styrylchlorid und Pyridin.

Styrylpyridiniumchlorid
($C_6H_5.CH : CH.CH_2.NC_5H_5.Cl$).

Diese Verbindung ist früher bereits von Emde[1]) und später von Klages und Klenk[2]) dargestellt worden. Nach diesen Angaben wurde das Styrylpyridiniumchlorid durch Erhitzen von Styrylchlorid mit der berechneten Menge Pyridin erhalten.

Das Produkt, das auf diese Weise erhalten wird, ist aber stark verunreinigt; folgende einfache Darstellungsweise führt zu einem reineren Präparate: Man erhitzt z. B. 4,0 g Styrylchlorid mit 2,5 g Pyridin und 20 ccm absolutem Aether 3 Stunden lang auf dem Wasserbade in einem Kölbchen am Rückflußkühler. Hierbei scheidet sich das Styrylpyridiniumchlorid als gelbes Oel ab, das beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Nachdem der Aether, der unverändertes Styrylchlorid und Pyridin enthält, abgegossen ist, wird das Reaktionsprodukt noch zweimal mit wasserfreiem Aether ausgekocht. Der noch warme Rückstand wird dann mit dem Aether in eine Schale gegossen, und der Aether im Vakuumexsikkator zur Verdunstung gebracht. Man erhält so reines Styrylpyridiniumchlorid als harte, schwach gelb gefärbte, krystallinische Masse mit äußerst hygroskopischen Eigenschaften.

Das Platindoppelsalz, $(C_6H_5.CH : CH.CH_2.NC_5H_5Cl)_2 PtCl_4$, fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur wässerigen Lösung des Styrylpyridiniumchlorids als amorpher Niederschlag aus, der sich aber bald zusammenballt. Durch Umkrystallisieren aus alkoholischer Salzsäure wird es dann in kleinen orangefarbenen Blättchen erhalten. die bei 215° unter Zersetzung und Aufblähen schmelzen.

0,1105 g Substanz lieferten beim Glühen 0,0269 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $C_{28}H_{28}N_2Cl_6Pt$:
Pt 24,34	24,36%

Das Golddoppelsalz, $(C_6H_5.CH : CH.CH_2N.C_5H_5Cl) AuCl_3$, scheidet sich auf Zusatz von Goldchlorid zur wässerigen

[1]) Arch. d. Pharm. 1906, **244**, 280.
[2]) Berl. Ber. 1906, **39**, 2552.

Lösung des Styrylpyridiniumchlorids in fester Form ab. Es läßt sich leicht aus heißem Alkohol oder heißem Wasser umkrystallisieren. Schmp. 100°. Der Goldgehalt dieses Salzes wurde immer etwas höher gefunden als die Berechnung ergab, trotzdem verschiedene Produkte, die aus verschiedenen Lösungsmitteln umkrystallisiert waren, analysiert wurden.

1. 0,0960 g Substanz lieferten beim Glühen 0,0358 g Au.
2. 0,1627 g Substanz lieferten beim Glühen 0,0607 g Au.
3. 0,1216 g Substanz lieferten beim Glühen 0,0454 g Au.
4. 0,1806 g Substanz lieferten beim Glühen 0,0674 g Au.

	Gefunden:				Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	$C_{14}H_{14}NCl_4Au$:
Au	37,28	37,30	37,33	37,32	36,85%

b) Styrylchlorid und Chinolin.

Styrylchinoliniumchlorid
($C_6H_5.CH : CH.CH_2NC_9H_7Cl$).

11,82 g Styrylchlorid wirkten 3 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur auf 10,0 g frisch destilliertes Chinolin ein; dabei trat Dunkelfärbung ein. Diesem Gemische wurden 15 ccm wasserfreier Aether zugefügt, der eine starke milchige Trübung hervorrief. Beim Schütteln schied sich eine zähflüssige, braunrote Masse ab, die sich beim längeren Stehen unter Aether allmählich in kleine, zu Drusen vereinigte Nadeln umwandelte. Das Styrylchinoliniumchlorid ist in Wasser sehr leicht löslich; die wässerige Lösung wird schon nach kurzer Zeit zersetzt.

Das Platindoppelsalz, $(C_6H_5.CH : CH.CH_2.NC_9H_7.Cl)_2PtCl_4$ fiel auf Zusatz von Platinchlorid zur wässerigen Lösung des Styrylchinoliniumchlorids als gelber Niederschlag aus, der durch Umkrystallisieren aus alkoholischer Salzsäure in Form kleiner, orangegelber Nadeln erhalten wurde. Schmp. 202°.

0,1420 g Substanz lieferten beim Glühen 0,0306 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $C_{36}H_{32}N_2Cl_6Pt$:
Pt 21,54	21,65%

Das Golddoppelsalz, $(C_6H_5.CH : CH.CH_2.NC_9H_7Cl)AuCl_3$, fiel auf Zusatz von Goldchlorid zur wässerigen Lösung der Ammoniumverbindung erst ölig aus, wurde aber bald fest. Aus verdünntem Alkohol wurde es in schönen, goldgelben Nadeln erhalten. Schmp. 228°.

0,1818 g Substanz lieferten beim Glühen 0,0618 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{16}NCl_4Au$:
Au 33,99	33,70%

Mitteilung aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Braunschweig.

Methylierte Benzylamine.

(III. Mitteilung über Kohlenstoffdoppelbindung und Kohlenstoffstickstoffbindung [1]).

Von Hermann Emde.

(Eingegangen den 9. VI. 1909.)

Die Methylderivate des Benzyl- und Dibenzylamins sind bis auf das Dibenzyl-methyl-amin bereits beschrieben, jedoch sind bisher keine bequemen Verfahren zur Darstellung ausgearbeitet worden.

Wenn auch zahlreiche Versuche bekannt sind, nach denen bei der direkten Einwirkung von Halogenalkylen auf Ammoniak oder Amine ein schwer trennbares Gemisch der entsprechenden primären bis quartären Salze entsteht, so wurde doch zunächst versucht, die methylierten Benzylamine aus Jodmethyl und Benzylamin bezw. Dibenzylamin zu erhalten, da diese Reaktion bis jetzt noch nicht untersucht ist. Sie bietet keinen bequemen Weg zur Darstellung, jedoch wurden nach anderer Richtung hin einige erwähnenswerte Ergebnisse erhalten, so daß im folgenden zunächst über diese Versuche mit Jodmethyl berichtet wird.

Bequem erhältlich sind die methylierten Benzylamine aus Benzylchlorid und Mono-, Di- bezw. Trimethylamin, wie aus dem zweiten Teile der vorliegenden Mitteilung ersichtlich ist.

I. Versuche mit Jodmethyl.

α) Benzylamin und Jodmethyl.

10 g Benzylamin (1 Mol.), 50 g Methylalkohol und 45 g Jodmethyl (3 Mol.) wurden unter Kühlung gemischt und nach einiger Zeit zwei Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erwärmt. Das gelblich rote Reaktionsgemisch stellte nach dem Eindunsten auf dem Wasserbade eine braune, größtenteils krystallinische Masse dar; sie wurde zur Entfernung färbender Bestandteile mehrfach mit Aether ausgeschüttelt. Durch Umkrystallisieren aus

[1]) I. und II. Mitteilung: Arch. d. Pharm. 1909, 247, 314, 333.

siedendem Chloroform oder siedendem Essigäther wurden rein weiße breite Nadeln erhalten, die in Wasser sehr leicht, in Methyl- und Aethylalkohol leicht, in Chloroform ziemlich leicht, in Essigäther schwer löslich, in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Aether unlöslich waren. In Aceton lösten sie sich ziemlich leicht, die anfangs farblose Lösung schied jedoch im Lichte sehr schnell Jod ab und wurde bald dunkelrot. Der Schmelzpunkt lag bei 133,5° und änderte sich durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Chloroform (Analyse 1) und Essigäther (Analyse 2) nicht.

1. 0,2400 g Substanz lieferten 0,2210 g AgJ.
2. 0,1977 g Substanz lieferten 0,1816 g AgJ.

Gefunden:

	1.	2.
J =	49,77	49,65%

Berechnet für das Jodid

der primären Base	54,03% J
der sekundären Base	50,99% J
der tertiären Base	48,28% J
der quartären Base	45,82% J

Der Jodgehalt entspricht also keinem der vier Jodide, deren Entstehung unter den oben angeführten Bedingungen aus Benzylamin und Jodmethyl anzunehmen war.

Um zu entscheiden, ob in dem analysierten Jodid ein einheitlicher Stoff oder aber, trotzdem Schmelzpunkt und Jodgehalt bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Chloroform bezw. Essigäther unverändert blieben, ein Gemenge vorlag, wurde aus jedem der Filtrate, die bei den obigen beiden Jodbestimmungen erhalten worden waren, das überschüssige Silber durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure ausgefällt. Die Filtrate vom Chlorsilber wurden auf je etwa 20 ccm eingeengt und, noch warm, mit Platinchloridlösung versetzt. In beiden Fällen trat zunächst keine Abscheidung ein; bei mehrstündigem Stehen bildeten sich jedoch prächtige, glänzende, tiefrote Nadeln, die bei 222° unter Zersetzung und Schwärzung schmolzen.

0,1249 g dieses Platindoppelsalzes verloren im Wassertrockenschranke nichts an Gewicht und hinterließen nach dem Glühen 0,0340 g Pt.

Gefunden:

Pt = 27,22%

Berechnet für das Platinsalz

der primären Base	31,44% Pt
der sekundären Base	29,89% Pt
der tertiären Base	28,66% Pt
der quartären Base	27,53% Pt

Somit war dieses Platindoppelsalz das des Benzyl-trimethyl-ammoniumchlorids (vergl. S. 359).

Die vereinigten Mutterlaugen lieferten nach vorsichtigem Eindampfen hellrötliche, gefranste Blättchen, die nach dem Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser bei 203—204° schmolzen. Dabei blähten sie sich auf und färbten sich rötlich braun; Schwärzung trat erst nach einiger Zeit ein.

0,1038 g verloren im Wassertrockenschranke nichts an Gewicht und enthielten 0,0308 g Pt.

Gefunden:

Pt = 29,67%

Berechnet für das Platinsalz der sekundären Base (s. o.): 29,89%

Außer diesem Platindoppelsalze des Benzyl-methyl-aminchlorids (vergl. dazu S. 366), um das es sich demnach handelte, wurde noch ein weiteres Platindoppelsalz in geringer Menge isoliert, das aus salzsäurehaltigem Wasser in breiten, rechteckigen, roten Plättchen krystallisierte. Es war das am leichtesten lösliche und zersetzte sich bei 208°, wobei es sich feurigrot färbte. Die Menge reichte zu einer Platinbestimmung nicht aus.

Nach diesen Ergebnissen lag in dem Jodid vom Schmp. 133,5° keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemenge vor; aus dem Jodgehalte, der in der Mitte zwischen dem des Benzylaminjodhydrates und des Benzyl-trimethyl-ammoniumjodids liegt, läßt sich schließen, daß sich aus Benzylamin und Methyljodid unter den angegebenen Bedingungen Benzylamin-, Benzyl-methyl-amin-, Benzyl-dimethyl-amin- und Benzyl-trimethyl-ammoniumjodid bildet. Die Ueberführung in die entsprechenden Platindoppelsalze ermöglicht eine Trennung, ist aber naturgemäß zur Darstellung zu umständlich und zu teuer.

Eine direkte Trennung der Jodide durch Krystallisation herbeizuführen, gelang trotz mannigfacher Versuche mit den verschiedensten Lösungsmitteln nicht.

Dagegen läßt sich das Gemisch der Jodide auf die übliche Weise durch abwechselnde Behandlung mit Kalilauge und Jodmethyl leicht in das Jodid der quartären Base verwandeln.

Das so dargestellte Benzyl-trimethyl-ammoniumjodid, $(C_6H_5CH_2)N(CH_3)_3J$, krystallisiert aus Alkohol, in dem es ziemlich leicht löslich ist, in gut ausgebildeten farblosen, glänzenden anscheinend rhombischen Krystallen, die im Gegensatze zu dem entsprechenden Chlorid (vergl. S. 358) nicht hygroskopisch sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 179°.

0,1988 g Substanz lieferten 0,1690 g AgJ.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{16}NJ$ oder $(C_6H_5CH_2)N(CH_3)_3J$:
J = 45,95	45,82%

Das entsprechende Platindoppelsalz, $[(C_6H_5CH_2)N(CH_3)_3Cl]_2PtCl_4$, bildet breite rote Nadeln, die prächtig aus salzsäurehaltigem Wasser krystallisieren. Das Doppelsalz schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 225—227° unter Aufblähen und Schwärzung.

0,1705 g Substanz lieferten 0,0476 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2Cl_6Pt$:
Pt = 27,92	27,53%

Es erscheint übrigens möglich, mittels Benzylamin und Jodmethyl bei geeigneter Wahl das Lösungsmittel und der Mengenverhältnisse stufenweise zu den verschiedenen methylierten Benzylaminen zu gelangen. Wenigstens fanden A. Pinner und A. Franz[1]) bei Untersuchungen über den Einfluß indifferenter Lösungsmittel auf die Alkylierung, daß, wenn man Benzylamin mit 1 Mol.-Gew. Bromäthyl zusammenbringt (in ätherischer Lösung), allmählich fast reines Benzylaminbromid auskrystallisiert; in der ätherischen Lösung verblieb fast reines, freies, bei 199° siedendes Aethylbenzylamin. Ein Vorversuch auf Grund dieser Notiz mit Benzylamin und Jodmethyl (1 Mol.-Gew.) in ätherischer Lösung ergab ganz analog, daß sich hierbei allmählich nahezu reines Benzylaminjodid ausscheidet, das durch Bestimmung des Jodgehaltes und Ueberführung in das Platindoppelsalz charakterisiert wurde. Ob jedoch, wie demnach anzunehmen ist, sich nun auch in der ätherischen Lösung nahezu reines, freies Methylbenzylamin findet, wurde vorläufig nicht untersucht, da mittlerweile, wie aus dem folgenden hervorgeht, ein anderer, bequemerer Weg zur Darstellung der methylierten Benzylamine gefunden wurde.

β) Dibenzylamin und Jodmethyl.

10 g Dibenzylamin (1 Mol.), 15 g Jodmethyl (1 Mol.) und 15 g Methylalkohol wurden bei 0° gemischt, eine Stunde lang auf dieser Temperatur erhalten und dann ebenso lange am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt; beim Erwärmen nahm die bis dahin schwach gelbliche Mischung eine rötlich gelbe Farbe an. Der nach dem Abdunsten des Lösungsmittels erhaltene halbfeste Rückstand roch deutlich nach Benzyljodid, das die Augen heftig angreift. Der Rückstand wurde im Scheidetrichter mit je 50 ccm Wasser

[1]) Berl. Ber. 1905, 38, 1539.

und Aether geschüttelt; es blieb eine gelbliche, krystallinische Masse in beträchtlicher Menge ungelöst.

Der Aether nahm wenig ölige färbende Bestandteile auf, deren Untersuchung vernachlässigt wurde, unter denen sich aber höchst wahrscheinlich Benzyljodid befand.

Aus dem Ungelösten ließen sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol Dibenzylaminjodhydrat und Dibenzyldimethylammoniumjodid isolieren; dabei wurde häufig ein Gemisch vom Schmp. 170° erhalten, das jedoch durch vorsichtiges Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol in die obigen beiden Jodide (Schmp. 225 bezw. 191°) zerlegt werden konnte.

Dibenzyldimethylammoniumjodid, $(C_6H_5CH_2)_2N(CH_3)_2J$. Breite, oft gefaserte, weiße, undurchsichtige Nadeln oder etwas grau gefärbte, opake, sehr kompakte Würfel aus Alkohol. Schmp. 191°.

0,3185 g Substanz lieferten 0,2117 g AgJ.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{20}NJ$:
J = 35,94	35,96%

Das entsprechende Platindoppelsalz $[(C_6H_5CH_2)_2N(CH_3)_2Cl]_2$, $PtCl_4$, ist in Wasser schwer löslich; nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser schmilzt es bei 208° unter Aufblähen und Rotfärbung.

0,2395 g Substanz lieferten 0,0538 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $C_{32}H_{40}N_2Cl_6Pt$:
Pt = 22,46	22,66%

Dibenzylaminjodid, $(C_6H_5CH_2)_2NH$, HJ, ist in Alkohol etwas leichter löslich als Dibenzyldimethylammoniumjodid und krystallisiert aus heißem Alkohol in rechtwinkeligen, dünnen Plättchen, die häufig Kuvertzeichnung tragen. Schmp. 225°.

1. 0,2504 g Substanz lieferten 0,1802 g AgJ.
2. 0,3055 g Substanz lieferten 0,2207 g AgJ.

Gefunden:		Berechnet für
1.	2.	$C_{14}H_{16}NJ$:
J = 38,90	39,06	38,82%

Das entsprechende Platindoppelsalz, $[(C_6H_5CH_2)_2NH, HCl]_2PtCl_4$, wurde aus den Filtraten der obigen beiden Jodbestimmungen dargestellt; es wird durch Umkrystallisieren aus heißem salzsäurehaltigem Wasser, in dem es schwer löslich ist, in gut ausgebildeten Nadeln erhalten, die bei 230—232° unter Schwärzung und Zersetzung schmelzen.

1. 0,2081 g Substanz lieferten 0,0494 g Pt.
2. 0,1915 g Substanz lieferten 0,0459 g Pt.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{28}H_{32}N_2Cl_6Pt$:
Pt =	23,74	23,97	24,23%

Demnach konnten als Produkte der Reaktion zwischen Dibenzylamin und Jodmethyl zunächst nur Dibenzylaminjodid und Dibenzyl-dimethyl-ammoniumjodid isoliert werden.

Perjodid des Dibenzyl-methyl-amins.

Die alkoholischen, rotbraun gefärbten Mutterlaugen dieser beiden Jodide hinterließen jedoch beim freiwilligen Verdunsten einen zähen, rotbraunen Sirup, in dem sich bei monatelangem Stehen allmählich einige schwarz gefärbte, prächtig ausgebildete Oktaeder von ansehnlicher Größe ausschieden. Durch Waschen mit absolutem Alkohol ließen sich diese Krystalle von der anhaftenden zähen Mutterlauge befreien und erwiesen sich dann nach dem Trocknen an der Luft als in auffallendem Lichte schwarz, in durchfallendem schön rubinrot gefärbt; nach dem Zerreiben bildeten sie ein schokoladenbraunes Pulver, das bei 155° anscheinend ohne Zersetzung zu einer tiefroten Flüssigkeit schmolz.

Eine Jodbestimmung wurde, um die Base, die diesem offenbaren Perjodid zugrunde lag, unversehrt zurückzugewinnen und näher zu charakterisieren, auf folgende Weise ausgeführt:

Die feingepulverte Substanz wurde mit 50 ccm Wasser übergossen und gelinde erwärmt, wobei fast alles ungelöst blieb. Als aber dann wässerige schweflige Säure zugetröpfelt, dabei gelinde weiter erwärmt und die Substanz mit einem Glasstab möglichst zerdrückt wurde, entstand eine farblose Lösung, die nur ganz schwach nach schwefliger Säure roch. Der geringe Ueberschuß an schwefliger Säure wurde durch einen Tropfen stark verdünnter Wasserstoffsuperoxydlösung beseitigt. Aus der Lösung wurde das Jod wie üblich als Jodsilber gefällt usw.

0,2534 g Substanz lieferten 0,2082 g AgJ = 44,41% J.

Der Sirup, aus dem sich das Perjodid abgeschieden hatte, wurde in absolutem Alkohol gelöst und, mit viel absolutem Aether geschichtet, in geschlossenem Gefäße solange der Ruhe überlassen, bis sich die Schichten durch Diffusion gemischt hatten, was mehrere Wochen in Anspruch nahm. Nach dieser Zeit hatten sich an den Gefäßwandungen eine große Zahl braunroter Oktaeder von Stecknadelkopfgröße abgeschieden, die bis auf die Größe völlig mit den oben beschriebenen und analysierten übereinstimmten. Häufig

waren sie jedoch mit kleinen schneeweißen Säulen verwachsen, die auch für sich an den Gefäßwandungen ansaßen. Es gelang, durch mühsames Auslesen die farbigen von den weißen Krystallen zu trennen. Die dunklen Krystalle schmolzen wie die oben beschriebenen bei 155° und zersetzten sich bei etwa 240°.

0,1843 g Substanz lieferten 0,1499 g AgJ.

Gefunden:	Berechnet für $C_{35}H_{54}N_3J_4$:
J = 43,96	44,38%

Aus dem Filtrate vom Jodsilber wurde das überschüssige Silber durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure gefällt; das Filtrat vom Chlorsilber lieferte, nachdem es auf dem Wasserbade auf etwa 50 ccm eingeengt worden war, mit einem Ueberschuß von Goldchloridlösung eine ölige Fällung, die bei ruhigem Stehen bald krystallinisches Gefüge annahm. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus alkoholischer 7%iger Salzsäure, die mit einigen Tropfen Goldchloridlösung versetzt war, wurde dieses Golddoppelsalz in Form derber Blättchen erhalten, die nach vorherigem Sintern bei 135° schmolzen.

0,2397 g Substanz hinterließen 0,0848 g Au.

Gefunden:

Au = 35,38%

Berechnet für das Golddoppelsalz

des Dibenzylamins	36,71%
des Dibenzyl-methyl-amins	35,78%
des Dibenzyl-trimethyl-ammoniums .	34,89%

In Schmelzpunkt und Goldgehalt stimmt das Golddoppelsalz mit dem normalen Golddoppelsalze des Dibenzyl-methyl-amins (vergl. S. 367) überein. Nimmt man demgemäß an, daß dem obigen Perjodid das Dibenzyl-methyl-amin zugrunde liegt, so führt sein Jodgehalt von 44,41% bezw. 43,96% auf die Formel: $[(C_6H_5CH_2)_2N(CH_3)HJ]_3J$, für die sich ein Jodgehalt von 44,38% berechnet.

Die in der Literatur beschriebenen Perjodide tertiärer Amine enthalten beträchtlich mehr Jod und sind im allgemeinen nach dem Schema: $R_3N, HJ{<}^{J}_{J}$ oder $R_3N.J_2$ gebaut, während die oben abgeleitete Zusammensetzung des Perjodides durch das Schema: $(R_3N, HJ)_3J$, wiederzugeben ist. —

Dibenzylmethylamin scheint zur Bildung abnormer Derivate zu neigen: später (vergl. S. 368) ist ein abnormes Golddoppelsalz dieses tertiären Amins gekennzeichnet.

Die Reaktion zwischen Dibenzylamin und Jodmethyl erlaubt zwar, auf einfache Weise Dibenzyl-dimethyl-ammoniumjodid dar-

zustellen, liefert aber, wenigstens unter den angewandten Bedingungen, keine nennenswerten Mengen Dibenzylmethylamin. Von weiteren Versuchen in dieser Richtung wurde Abstand genommen, da sich mittlerweile herausstellte, daß in der Umsetzung zwischen Benzylchlorid mit Tri-, Di- und Monomethylamin ein bequemes, ausgiebiges und billiges Verfahren zur Darstellung der methylierten Benzyl- und Dibenzylamine gegeben ist.

2. Versuche mit Tri-, Di- bezw. Monomethylamin und Benzylchlorid.

α-Benzylchlorid und Trimethylamin.

Bringt man Benzylchlorid mit einer starken alkoholischen Trimethylaminlösung zusammen, so tritt nach Collie und Schryver[1]) eine außerordentlich energische Reaktion ein; beim Abkühlen scheiden sich Krystalle von Benzyl-trimethylammoniumchlorid ab.

Benzyl-trimethyl-ammoniumchlorid: $C_6H_5CH_2N(CH_3)_3Cl$. Demgemäß wurden 20 g Benzylchlorid unter Kühlung mit 20 g einer ca. 33% igen Lösung von Trimethylamin in absolutem Alkohol zusammengebracht; das Gemisch wurde darauf einige Tage in wohlverschlossenem Gefäße bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Es war während dieser Zeit klar geblieben, aber dickflüssig geworden. Als ein trockener Luftstrom hindurchgeleitet wurde, um das überschüssige Trimethylamin wiederzugewinnen, schied sich plötzlich ein reichlicher Krystallbrei ab; bei einem zweiten Versuche wurde reichliche Krystallabscheidung durch Kühlen mit Eiswasser erzielt. Aus der alkoholischen Mutterlauge schieden sich beim Aufbewahren im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure durchsichtige große Säulen ab. Sämtliche Krystallabscheidungen bestanden aus reinem Benzyltrimethylammoniumchlorid.

Dieses quartäre Ammoniumchlorid ist im Gegensatze zu dem entsprechenden Jodid (vergl. S. 353) so hygroskopisch, daß es an der Luft sehr schnell zerfließt und nur schwer in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden kann. Es schmilzt bei 235° unter lebhaftem Aufblähen, wobei Geruch nach Trimethylamin auftritt und eine wasserhelle Flüssigkeit resultiert, die beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt.

0,2904 g Substanz lieferten 0,2229 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{16}NCl$:
Cl = 18,98	19,10%

[1]) Journ. Chem. Soc. 1890, 778.

Das zugehörige Platindoppelsalz: $[(C_6H_5CH_2)N(CH_3)_3Cl]_2PtCl_4$ (vergl. S. 353), ist in salzsäurehaltigem Wasser ziemlich leicht löslich und wird daraus in feinen orangeroten bis orangegelben Nadeln erhalten; es schmilzt bei etwa 227° unter Schwärzung und Zersetzung.

0,2060 g Substanz lieferten 0,0568 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{32}N_2Cl_6Pt$:
Pt = 27,57	27,53%

Das entsprechende Golddoppelsalz: $(C_6H_5CH_2)N(CH_3)_3Cl, AuCl_3$, ist in salzsäurehaltigem Wasser mäßig löslich und krystallisiert daraus gut in feinen goldgelben Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 137°, der Zersetzungspunkt oberhalb 250°.

0,2619 g Substanz lieferten 0,1057 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{16}NCl_4Au$:
Au = 40,36	40,32%

Das Pikrat ist in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol leicht löslich; aus Wasser krystallisiert es in kleinen kanariengelben Nadeln vom Schmp. 168°.

Cadmiumdoppelsalz: $C_6H_5.CH_2N(CH_3)_3Cl, CdCl_2$. Wenn die vorstehend beschriebenen Derivate auch genügen, um das Benzyl-trimethyl-ammonium zu charakterisieren, so wurde doch weiter noch das zugehörige Cadmiumdoppelsalz dargestellt. Denn es erscheint wünschenswert, bei Untersuchungen wie der vorliegenden außer den üblichen und erprobten, gut krystallisierenden Doppelverbindungen (Platin- und Golddoppelsalzen, sowie Pikraten) gelegentlich auch andere darzustellen, die an und für sich zur Identifizierung der betreffenden Base überflüssig erscheinen können. Denn die Platin- und besonders die Golddoppelsalze sind oft gegen Reduktionswirkungen, auch des Lichtes, recht empfindlich; ihre Analyse, so einfach sie erscheinen mag, da man ja nur durch Glühen den Platin- bezw. Goldgehalt festzustellen braucht, erfordert in sehr vielen Fällen mehr Aufmerksamkeit und Uebung, als gewöhnlich angenommen wird, da die Doppelsalze beim Erhitzen oft spritzen oder sich blähen, wobei leicht Verluste eintreten. Endlich muß man sie vor Dämpfen, wie sie in analytischen Uebungslaboratorien entwickelt zu werden pflegen, vor allem vor Schwefelwasserstoff, ängstlich hüten, ein Umstand, der sich gerade bei der vorliegenden Arbeit häufig unangenehm fühlbar machte. Die Pikrate endlich lassen sich meist nur bequem durch ihren Schmelzpunkt zur Charakterisierung von Basen heranziehen; die Analyse ist umständlich.

Bei diesen Verhältnissen ergab sich der Wunsch nach weniger empfindlichen Doppelverbindungen, die außerdem eine bequeme Analyse gestatten, ganz von selbst. Es erschien aussichtsvoll, zu versuchen, ob nicht der Cadmiumgehalt in Cadmiumdoppelsalzen sich, wie es bei Mineralanalysen usw. üblich ist, elektrolytisch bestimmen ließe, eine Methode, die an Eleganz und Einfachheit wohl von keiner anderen analytischen Methode übertroffen wird.

Als Vorversuch in dieser Richtung ist die Darstellung des Benzyl-trimethyl-ammonium-cadmium-chlorids aufzufassen. Es steht in Krystallisiervermögen dem entsprechenden Gold- und Platindoppelsalze nicht nach, besitzt einen scharfen Schmelzpunkt und gestattet die Bestimmung des Cadmiumgehaltes auf elektrolytischem Wege.

Man erhält es leicht, indem man eine konzentrierte wässerige Lösung des Benzyl-trimethyl-ammoniumchlorids nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit einer gesättigten wässerigen Cadmiumchloridlösung versetzt, als weißen pulverigen Niederschlag, der sich beim Erwärmen mit genügend Wasser löst, um sich beim Erkalten in prächtigen gefaserten, breiten schneeweißen Nadeln vom Schmp. 198° wieder auszuscheiden. Wiederholtes Umkrystallisieren änderte den Schmelzpunkt nicht.

Die Cadmiumbestimmung wurde nach Beilstein und Jawein[1]) wie folgt ausgeführt:

Die abgewogene Substanzmenge wurde in etwa 150 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht, mit zwei bis drei Tropfen konzentrierter Cyankaliumlösung versetzt, so daß der geringe Niederschlag von Cadmiumhydroxyd gelöst wurde, und hierauf unter Benutzung Winkler'scher Drahtnetzelektroden mit einem Strome von 0,5 Amp. fünf Stunden lang elektrolysiert. Die beiden Bestimmungen waren hintereinander geschaltet.

Obwohl bei der Elektrolyse Zersetzung der quartären Ammoniumverbindung eintrat — es stellte sich heftiger Trimethylamingeruch ein, und ein Oel (Toluol?) wurde aus den anfangs klaren Lösungen abgeschieden —, so schlug sich doch das Cadmium quantitativ in bequem wägbarer Form auf den Elektroden nieder.

1. 0,2542 g Substanz lieferten 0,0786 g Cd.
2. 0,2782 g Substanz lieferten 0,0850 g Cd.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{10}H_{16}NCl_3Cd$:
Cd =	30,92	30,55	30,47%

[1]) Berl. Ber. 1879, 12, 446.

β) Benzylchlorid und Dimethylamin.

Die Reaktion zwischen Benzylchlorid und Dimethylamin haben bereits Jackson und Wing[1]) zum Gegenstande einer Arbeit gemacht, die sie jedoch nicht zu Ende führten, und auf deren Abschluß sie ausdrücklich verzichteten.

Jackson und Wing fanden, daß sich aus Benzylchlorid und Dimethylamin (in absolutalkoholischer Lösung) bei mehrstündigem Stehen Benzyl-dimethyl-aminchlorhydrat $C_6H_5CH_2 . N(CH_3)_2 . HCl$ und Dibenzyldimethylammoniumchlorid $(C_6H_5CH_2)_2 N(CH_3)_2Cl$ bilden. Man verjagt den Alkohol, löst den Rückstand in verdünnter Salzsäure, entfernt mit Aether Beimengungen, übersättigt mit Natronlauge und schüttelt mit Aether. Dieser nimmt Dimethyl-benzylamin auf, während Dimethyl-dibenzyl-ammoniumchlorid in wässeriger Lösung verbleibt.

Freies Dimethyl-benzyl-amin stellten Jackson und Wing in nicht ganz reinem Zustande dar (vergl. unten) und beschrieben das Chlorid, Nitrat, Ferrocyanat, sowie das Platin-, Zinn- und Quecksilberdoppelsalz, ferner Dibenzyl-dimethyl-ammoniumchlorid und dessen Platindoppelsalz.

Das Auftreten von Dimethylaminchlorhydrat, $N(CH_3)_2H, HCl$ (s. unten), bei der Reaktion zwischen Benzylchlorid und Dimethylamin wurde von Jackson und Wing nicht beobachtet.

Bringt man 20 g Benzylchlorid mit 25 g einer etwa 33%igen Lösung von Dimethylamin in absolutem Alkohol zusammen, wobei man zweckmäßig einen Rückflußkühler benutzt, so erhitzt sich das Gemisch in einigen Minuten bis fast zum Sieden und nimmt eine schwach gelbliche Färbung an. Kühlt man das Reaktionsgemisch, nachdem es Zimmertemperatur angenommen hat, einige Zeit mit Eiswasser, so scheidet sich etwa 0,5 g eines sehr hygroskopischen Chlorides ab, das aus reinem Dimethylaminchlorhydrat besteht:

0,2225 g Substanz lieferten 0,3912 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für $N(CH_3)_2H, HCl$:
Ag = 43,47	43,49%

Destilliert man vom Filtrate etwa die Hälfte unter Durchleiten eines trockenen Luftstromes in vorgelegte Salzsäure ab, so gewinnt man das überschüssig angewandte Dimethylamin zum größten Teile zurück. Die verbleibende alkoholische Lösung reagiert noch stark alkalisch; man neutralisiert sie mit alkoholischer

[1]) „On Benzyldimethylamine; by C. Loring Jackson and John F. Wing"; Amer. Chem. Journ. 1887, 9, 78.

Salzsäure und bringt sie auf dem Wasserbade zur Trockne. Schüttelt man den schwach gefärbten krystallinischen Rückstand, nachdem man ihn in wenig Wasser gelöst hat, wiederholt mit Aether, so gibt er wenig einer gelben öligen Substanz ab, an deren Untersuchung kein Interesse vorlag. Die konzentrierte wässerige Lösung des Reaktionsproduktes versetzt man mit Aetzkali in Stangen, nimmt das abgeschiedene Benzyldimethylamin mit Aether auf, wäscht die ätherische Lösung wiederholt mit kleinen Mengen Wasser, um etwa vorhandenes Dimethylamin zu entfernen, trocknet die ätherische Lösung mit Aetzkali und destilliert den Aether ab. Man erhält so reines Benzyl-dimethyl-amin.

Die wässerige, mit Aetzkali zur Abscheidung des Benzyl-dimethyl-amins versetzte Lösung A des Reaktionsproduktes zwischen Benzylchlorid und Dimethylamin läßt sich, wie weiter unten angegeben, auf Dibenzyl-dimethyl-ammoniumchlorid verarbeiten.

Es sei hier übrigens vorweg genommen, daß sich die Ausbeute an Benzyl-dimethyl-amin vervielfachen läßt, wenn man die später (vergl. die IV. Mitteilung) aufgefundene Spaltung des Dibenzyl-dimethyl-ammoniumchlorids in Benzyl-dimethyl-amin und Toluol ausnutzt.

Benzyl-dimethyl-amin $C_6H_5CH_2N(CH_3)_2$.

Aus 20 g Benzylchlorid erhält man auf die angegebene Weise etwa 7 g reines Benzyl-dimethyl-amin.

Es bildet eine farblose, bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die unter 766 mm Druck unzersetzt bei 177,8—178,2[01]) siedet. Der Geruch ist eigenartig alkalisch und zugleich aromatisch; er erinnert etwas an Petersilie (Apiol).

Das Platindoppelsalz, $[(C_6H_5CH_2)N(CH_3)_2, HCl]_2PtCl_4$, ist in Wasser ziemlich leicht löslich und läßt sich daraus in gut ausgebildeten Krystallen gewinnen, deren Farbe und Form je nach den Krystallisationsbedingungen, wie schon Jackson und Wing (l. c.) beobachteten, recht verschiedenartig sein kann. Das Doppelsalz schmilzt ohne Zersetzung, wie es scheint, bei 192° zu einer roten Flüssigkeit.

[1]) Mit abgekürztem Thermometer bestimmt. Jackson und Wing geben a. a. O. den Siedepunkt zu 183—184° bei 765,3 mm Druck an, bemerken aber dazu, daß diese Siedepunktbestimmung nur annähernd richtig sei, da die Substanzmenge zu gering war. Collie und Schryver (Journ. Chem. Soc. 1890, **57**, 778) bestimmten den Siedepunkt nach einmaliger Destillation zu 178—179° (korr.), Baillie und Tafel (Berl. Ber. 1889, **32**, 72) zu 180—181° bei 749 mm.

0,2024 g Substanz lieferten 0,0586 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{28}N_2Cl_6Pt$:
Pt = 28,61	28,66%

Das Golddoppelsalz, $C_6H_5CH_2N(CH_3)_2$, HCl, $AuCl_3$, ist ziemlich wasserlöslich, wenn auch nicht in dem Maße, wie das obige Platindoppelsalz, und besitzt wie dieses ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen. Es schmilzt nach vorherigem Sintern bei 142—143° zu einer klaren, hellroten Flüssigkeit, anscheinend ohne Zersetzung.

0,1885 g Substanz enthielten 0,0772 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_{14}NCl_4Au$:
Au = 40,96	41,51%

Eine weitere Analyse ist S. 383 mitgeteilt.

Dibenzyl-dimethyl-ammoniumchlorid: $(C_6H_5CH_2)_2N(CH_3)_2Cl$.

Die wässerige Lösung A (s. oben) enthält außer Kaliumhydroxyd Dibenzyl-dimethyl-ammoniumchlorid. Dampft man sie auf dem Wasserbade ein, so scheidet sie sich bei einer gewissen Konzentration in zwei Schichten: die untere ist eine konzentrierte wässerige Lösung von Kaliumhydroxyd, die obere eine sehr konzentrierte Lösung von Dibenzyldimethylammoniumchlorid. Man versetzt das Ganze im Scheidetrichter mit soviel Kochsalz, als aufgenommen wird, und schüttelt wiederholt mit Chloroform aus. Das Chloroform nimmt das gesamte Dibenzyl-dimethyl-ammoniumchlorid und etwas Kochsalz auf. Man destilliert das Chloroform ab und zieht den verbleibenden krystallinischen Rückstand nach dem Trocknen, das man am besten im Vakuumexsikkator bei gewöhnlicher Temperatur vornimmt, mit heißem absolutem Alkohol aus; er nimmt das quartäre Ammoniumchlorid mit Leichtigkeit auf und läßt das begleitende Kochsalz ungelöst zurück. Durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol kann man das Dibenzyl-dimethyl-ammoniumchlorid in gut ausgebildeten, hygroskopischen Krystallen erhalten; es neigt jedoch dazu, sich beim Umkrystallisieren ölig abzuscheiden.

Das Platindoppelsalz, $[(C_6H_5.CH_2)_2N(CH_3)_2Cl]_2PtCl_4$, ist sehr schwer in Wasser löslich und läßt sich daher aus Wasser nicht gut umkrystallisieren; in alkoholischer Salzsäure löst es sich ziemlich gut und krystallisiert daraus in derben, glänzend roten Plättchen. Es schmilzt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei 211—214° unter Zersetzung, ohne sich zunächst zu schwärzen.

0,1737 g Substanz lieferten 0,0392 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $C_{32}H_{40}NCl_6Pt$:
Pt = 22,57	22,66%

Das entsprechende Golddoppelsalz, $(C_6H_5CH_2)_2N(CH_3)_2Cl, AuCl_3$, ist äußerst schwer in Wasser löslich, läßt sich aber aus alkoholischer Salzsäure gut umkrystallisieren und bildet dann rechteckige, glatte, glänzende, sehr kompakte goldgelbe Plättchen vom Schmp. 166°.

0,2444 g Substanz enthielten 0,0851 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{20}NCl_4Au$:
Au = 34,82	34,89%

γ) Benzylchlorid und Monomethylamin.

Die Reaktion zwischen Benzylchlorid und Methylamin ist bisher, soviel ich weiß, noch nicht untersucht worden.

Mischt man 1 Mol.-Gew. Benzylchlorid unter Eiskühlung mit etwas mehr etwa 33% iger absolutalkoholischer Methylaminlösung, als 2 Mol.-Gew. Methylamin entspricht, so scheiden sich in kurzer Zeit große Krystallschuppen ab, die bald die ganze Flüssigkeit erfüllen, so daß man den Eindruck hat, krystallisierten Eisessig vor sich zu haben.

Vermeidet man zunächst Eiskühlung, läßt sich die Reaktion am Rückflußkühler vollziehen, und kühlt erst dann mit Eis, so erhält man eine ganz ähnliche reichliche Krystallabscheidung.

Der Schmelzpunkt der abgesogenen, mit wenig absolutem Alkohol nachgewaschenen Krystalle, die sich als hygroskopisch erwiesen, liegt bei 227—228°, nach wiederholtem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol bei 228°. Sie bestehen aus reinem Methylaminchlorhydrat:

0,1203 g Substanz lieferten 0,2536 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für $N(CH_3)H_2, HCl$:
Cl = 52,12	52,52%

Die alkoholische, vom Methylaminchlorhydrat getrennte Flüssigkeit liefert bei mehrstündigem Verweilen in Eiswasser eine kleine Menge Krystallflitter, die durch Ueberführung in das prächtig krystallisierende Platindoppelsalz gleichfalls als Methylaminchlorid identifiziert wurden:

0,3081 g Substanz lieferten 0,1257 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $[N(CH_3)H_2, HCl]_2PtCl_4$:
Pt = 40,80	41,30%

Methylaminplatinchlorid spritzt beim Erhitzen; daher lassen sich, selbst wenn man die Analyse mit besonderer Sorgfalt ausführt, Substanzverluste kaum beim Bestimmen des Platingehaltes vermeiden.

Bei einem Versuche, zu dem 20 g Benzylchlorid und 40 g $33\frac{1}{3}$%ige absolutalkoholische Methylaminlösung verwandt wurden, betrug die Menge der ersten Abscheidung von Methylaminchlorhydrat 9,2 g, die, nachdem das Gemisch sechs Stunden lang, von der Herstellung an gerechnet, in Eis gelegen hatte, abgesogen wurden; das Filtrat hiervon lieferte nach weiterem zweistündigen Verweilen in Eiswasser noch 0,3 g, und aus dem Filtrate hiervon hatten sich nach 12 Stunden bei 0° noch 0,7 g Methylaminchlorhydrat abgeschieden, so daß im ganzen 10,2 g Methylaminchlorhydrat ausgeschieden wurden. Diese Menge entspricht nahezu dem gesamten, in Form von Benzylchlorid bei der Reaktion verwandten Chlor: 20 g Benzylchlorid entsprechen 10,6 g Methylaminchlorhydrat.

Die alkoholische, vom Methylaminchlorhydrat getrennte Lösung enthält demnach im wesentlichen freies Benzylmethylamin: $(C_6H_5CH_2)N(CH_3)H$, und freies Dibenzylmethylamin: $(C_6H_5CH_2)_2NCH_3$, außerdem etwas überschüssiges Methylamin und ganz wenig gelöstes Methylaminchlorhydrat. Ob sich daher die alkoholische Lösung ohne weiteres auf die freien Amine verarbeiten läßt, indem man den Alkohol abdestilliert und den Rückstand der fraktionierten Destillation unterwirft, soll gelegentlich untersucht werden; ich habe es, um Verluste an freien Aminen zu vermeiden, bis jetzt vorgezogen, die Lösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure zur Trockne zu bringen, aus der wässerigen Lösung des Rückstandes die Amine durch Aetzkali in Freiheit zu setzen, die ätherische Lösung mit Aetzkali zu trocknen und das nach dem Abdestillieren des Aethers verbleibende Amingemisch durch wiederholte fraktionierte Destillation zu trennen. Bei dem oben beschriebenen, möglichst quantitativ durchgeführten Versuche erhielt ich aus 20 g Benzylchlorid 4 g Benzylmethylamin und 5 g Dibenzylmethylamin, beide völlig rein.

Benzylmethylamin: $(C_6H_5CH_2)(CH_3)NH$.

Das Benzylmethylamin findet sich in der Literatur an zwei Stellen erwähnt.

H. Zaunschirm[1]) gewann es, indem er aus Benzaldehyd und Methylamin Benzylidenmethylamin herstellte und dieses nach bekannter Methode durch Natriumamalgam in Benzylmethylamin verwandelte

$$C_6H_5C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} \xrightarrow{NH_2CH_3} C_6H_5\overset{-H_2O}{CH{=}NCH_3} \xrightarrow{H_2} (C_6H_5CH_2)NH(CH_3).$$

[1]) Liebig's Annal. 245, 282.

Benzylmethylamin siedet nach Zaunschirm bei 184—185° (unkorr.) unter 749 mm Druck. Von Derivaten beschrieb Zaunschirm nur das Platindoppelsalz, ohne indessen den Schmelzpunkt anzugeben.

Hinsberg[1]) beobachtete beim Erhitzen von Benzolsulfonmethylbenzamid mit konzentrierter Salzsäure auf 160—180° Spaltung in Benzolsulfonsäure und Methylbenzylamin. Der Siedepunkt des Methylbenzylamins wurde zu 184° (unkorr.) angegeben. Sulfat und Chlorhydrat sind leicht löslich; letzteres scheidet in wässeriger Lösung auf Zusatz von Natriumnitrit ein öliges Nitrosamin aus. Das Platindoppelsalz wurde in langen gelbroten Nadeln von mäßiger Löslichkeit in Wasser erhalten, Schmp. etwa 193°.

Das von mir, wie oben erörtert, dargestellte Benzylmethylamin bildet eine leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit, die sich im Geruche kaum von dem des Benzylamins unterscheidet. Es siedet unzersetzt bei 180—181°[2]) unter 765,5 mm Druck.

Benzylmethylaminchlorhydrat: $(C_6H_5.CH_2)(CH_3)NH, HCl$, ist etwas hygroskopisch und sehr leicht wasserlöslich, läßt sich jedoch, z. B. aus Alkohol-Aether, in breiten, weißen Nadeln erhalten, die bei 174—175° schmelzen.

0,2464 g Substanz lieferten 0,2251 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{12}NCl$:
Cl = 22,63	22,50%

Das entsprechende Golddoppelsalz: $(C_6H_5CH_2)(CH_3)NH, HCl, AuCl_3$, zeichnet sich durch hervorragende Krystallisationsfähigkeit aus; es ist in Wasser mäßig löslich und krystallisiert daraus in prächtigen goldgelben, rautenförmigen Krystallen; Schmp. 138°.

0,2435 g Substanz enthielten 0,1041 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{12}NCl_4Au$:
Au = 42,75	42,77%

Das Platindoppelsalz, $[(C_6H_5CH_2)(CH_3)NH, HCl]_2 PtCl_4$, ist leichter löslich als das entsprechende Golddoppelsalz und krystallisiert aus Wasser gut in rötlichen Nadeln; der Schmelzpunkt ist 197°.

Benzylmethylaminjodhydrat, $(C_6H_5CH_2)(CH_3)NH, HJ$, ist im Gegensatze zum Chlorhydrat nicht hygroskopisch; es schmilzt unscharf bei etwa 124°. Aus absolutem Alkohol, wenn

[1]) Liebig's Annal. 265, 183.

[2]) Der Siedepunkt ist mit Hilfe eines abgekürzten Thermometers ermittelt.

nötig nach Zusatz von Aether, läßt es sich in gut ausgebildeten Krystallen erhalten.

0,2353 g Substanz lieferten 0,2210 g AgJ.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{12}NJ$:
J = 50,78	50,99%

Dibenzylmethylamin: $(C_6H_5CH_2)_2N.CH_3$.

Dibenzylmethylamin findet sich bis jetzt in der Literatur noch nicht beschrieben.

Es bildet ein farbloses, schweres, stark lichtbrechendes Oel von eigenartig scharfem Geruch, der von dem des Dibenzylamins abweicht. Unter 765,5 mm Druck siedet es fast ohne Zersetzung bei 304—305° (korr.).

Das Platindoppelsalz: $[(C_6H_5CH_2)_2N(CH_3), HCl]_2 PtCl_4$, ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich; es schmilzt bei 192° unter Zersetzung.

1. 0,2048 g Substanz lieferten 0,0476 g Pt.
2. 0,2358 g Substanz lieferten 0,0549 g Pt.

Gefunden:		Berechnet für
1.	2.	$C_{30}H_{36}N_2Cl_6Pt$:
Pt = 23,78	23,28	23,42%

Golddoppelsalze des Dibenzylmethylamins.

Die Golddoppelsalze organischer Basen sind fast stets nach dem Schema $(NR_4Cl)AuCl_3$ (R = Wasserstoff oder Alkyl) zusammengesetzt, enthalten also auf 1 Mol. Chlorid der betreffenden Base 1 Mol. Goldchlorid. Nur in ganz seltenen Fällen sind außer diesen normalen auch abnorm zusammengesetzte Golddoppelsalze beobachtet worden[1]), die nach dem Typus $(NR_4Cl)_2AuCl_3$ gebaut sind, also erst auf 2 Mol. Chlorid 1 Mol. Goldchlorid enthalten. Dibenzyl-methyl-amin liefert beide Arten von Golddoppelsalzen.

1. Normales Golddoppelsalz: $(C_6H_5CH_2)_2(CH_3)N$, HCl, $AuCl_3$. Eine Analyse dieses normalen Golddoppelsalzes ist bereits S. 357 mitgeteilt. Man erhält es, indem man eine konzentrierte wässerige Lösung von Dibenzyl-methyl-aminchlorhydrat in überschüssige 10% ige wässerige Goldchloridlösung eingießt. Aus salzsäurehaltigem Wasser läßt es sich unzersetzt umkrystallisieren, neigt allerdings zu öliger Abscheidung; bei vorsichtigem Operieren erhält man es in breiten, goldgelben, glänzenden Nadeln, die bei etwa 135° schmelzen, nachdem sie bereits bei etwa 125° zu sintern begonnen haben.

1. 0,2073 g Substanz lieferten 0,0739 g Au.

[1]) Tafel und Fenner: Ueber abnorm zusammengesetzte Golddoppelsalze organischer Basen, Berl. Ber. 1899, 32, 3220.

Büschelige Nadeln desselben Golddoppelsalzes, das sich zunächst aus Wasser ölig abgeschieden, dann aber zum Teil in Krystalle verwandelt hatte, schmolzen bereits bei etwa 121° zu einer trüben Flüssigkeit.

2. 0,1149 g Substanz lieferten 0,0407 g Au.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{15}H_{18}NCl_3Au$:
Au =	35,48	35,26	35,78%

2. Abnormes Golddoppelsalz: $[(C_6H_5CH_2)_2(CH_3)N, HCl]_2AuCl_3$. Tröpfelt man umgekehrt unter Umschwenken zu einer verdünnten wässerigen Lösung von Dibenzyl-methyl-aminchlorhydrat 10% ige wässerige Goldchloridlösung, so fällt ein Golddoppelsalz aus, das auf 2 Mol. Chlorhydrat 1 Mol. Goldchlorid enthält. Aus Salzsäure und wenig Goldchlorid enthaltendem starken Alkohol gewinnt man es in glasartigen, gelbbraunen, meist sehr regelmäßig ausgebildeten sechseckigen Tafeln von ansehnlicher Größe (Analyse I und II), aus verdünntem Alkohol in hellgelben Nadeln und Blättchen (Analyse III); beim Erwärmen mit Wasser schmilzt es zu einem trüben, gelbbraunen Oel. Der Schmelzpunkt ist wie der des normalen Golddoppelsalzes unscharf; es beginnt etwas über 120° zu sintern und ist bei 134—136° zu einer rötlichen Flüssigkeit geschmolzen.

1. 0,2215 g Substanz hinterließen beim Glühen 0,0545 g Au.
2. 0,2598 g Substanz hinterließen beim Glühen 0,0642 g Au.
3. 0,2085 g Substanz hinterließen beim Glühen 0,0521 g Au.
4. 0,2535 g Substanz lieferten 0,4164 g CO_2 und 0,1014 g H_2O.
5. 0,2531 g Substanz lieferten 0,4170 g CO_2 und 0,1016 g H_2O.
6. 0,1370 g Substanz lieferten 4,1 ccm N bei 761 mm und 18°.
7. 0,1330 g Substanz lieferten 3,9 ccm N bei 766 mm und 18°.

(Die Analysen 4—7 verdanke ich Herrn Schellbach.)

	Gefunden:						
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
C =	—	—	—	44,80	44,96	—	—
H =	—	—	—	4,47	4,51	—	—
N =	—	—	—	—	—	3,52	3,51
Cl =	—	—	—	—	—	—	—
Au =	24,61	24,73	24,99	—	—	—	—

Berechnet für $C_{30}H_{36}N_2Cl_5Au$:

C = 45,07%
H = 4,54%
N = 3,51%
Cl = 22,19%
Au = 24,69%

Mitteilung aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Braunschweig.

Verhalten einiger quartärer Ammoniumverbindungen gegen nascierenden Wasserstoff.

(IV. Mitteilung über Kohlenstoffdoppelbindung und Kohlenstoffstickstoffbindung[1]).

Von Hermann Emde.

(Eingegangen den 9. VI. 1909.)

Wie in der ersten Mitteilung[2]) auseinandergesetzt worden ist, wurden die nachstehenden Versuche ausgeführt, um Aufschluß über die Festigkeit der Kohlenstoffstickstoffbindung in der Gruppierung C : C.C.N zu erhalten.

Den Anstoß dazu gab die Beobachtung[3]), daß Trimethylstyryl-ammoniumchlorid, $C_6H_5.CH : CH.CH_2N(CH_3)_3Cl$, in nahezu neutraler wässeriger Lösung unter dem Einflusse von Natriumamalgam nicht zu Phenylpropyl-trimethyl-ammoniumchlorid, $C_6H_5.CH_2CH_2.CH_2N(CH_3)_3Cl$, reduziert, sondern in Phenylpropylen, $C_6H_5.CH : CH.CH_3$, und Trimethylamin, $N(CH_3)_3$, gespalten wird.

Bei der Wiederholung dieser Spaltung ergab sich, daß sie schneller verläuft, wenn man die Alkalität der Reaktionsflüssigkeit nicht, wie es früher durch Zusatz von Schwefelsäure und ständiges Durchleiten eines Kohlensäurestromes geschah, beseitigt[4]); dagegen tritt sie überhaupt nicht ein, wenn die Lösung sauer ist, also z. B. der Wasserstoff aus Zink und Schwefelsäure erzeugt wird; Trimethylstyryl-ammoniumchlorid bleibt dann unverändert.

Demgemäß wurden die nachstehend beschriebenen Spaltungsversuche wie folgt durchgeführt:

Eine bestimmte Menge der betreffenden quartären Ammoniumverbindung wurde in etwa der zehnfachen Menge Wasser, oder, je nach der Löslichkeit, stärkeren oder schwächeren Alkohols gelöst

[1]) Frühere Mitteilungen vergl. Arch. d. Pharm. 1909, **247**, 314. 333, 351.

[2]) Arch. d. Pharm. 1909, **247**, 314.

[3]) Ebenda 1906, **244**, 289.

[4]) Anm. Phenylpropan $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_3$, das sekundär aus Phenylpropylen entstehen könnte, konnte nicht nachgewiesen werden.

und zunächst bei gewöhnlicher, dann bei Wasserbadtemperatur mit dem Achtfachen der berechneten Menge 5%igen Natriumamalgams behandelt, das in kleinen Anteilen nach und nach hinzugefügt wurde. Trat dabei eine Spaltung ein, so sammelte sich meist das betreffende tertiäre Amin und der Kohlenwasserstoff als Oel auf der Oberfläche. Wenn keine Veränderung mehr zu bemerken war, wurde die Reaktionsflüssigkeit vom Quecksilber abgegossen und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, der die Spaltprodukte aufnahm.

Die wässerige Flüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert und bei gelinder Wärme eingedampft. Der völlig trockene Rückstand wurde mit absolutem Alkohol ausgezogen, und diese Lösung auf unverändertes Ausgangsmaterial geprüft.

Die ätherische Flüssigkeit wurde mit salzsäurehaltigem Wasser geschüttelt; in dieses ging die betreffende tertiäre Base über, während im Aether der Kohlenwasserstoff verblieb.

Die Apparatur war meist sehr einfach. Waren keine flüchtigen Stoffe zu erwarten, so wurde die Spaltung im Scheidetrichter vorgenommen. Im anderen Falle wurde ein etwa 200 ccm fassender Fraktionierkolben verwandt, durch dessen Hals das Natriumamalgam eingeführt wurde. Das schräg in die Höhe gerichtete Abflußrohr trug einen kleinen Kühler und stand mit einem geeigneten Absorptionsapparat, z. B. einer mehrkugeligen U-Röhre, in Verbindung, die mit Salzsäure beschickt war. Die vorgelegte Salzsäure hielt die geringen Mengen Amine zurück, die trotz der Rückflußkühlung übergingen.

I. Styrylammoniumchloride.

(In Gemeinschaft mit M. Franke.)

1. Triäthyl-styryl-ammoniumchlorid.

5,0 g des quartären Chlorides wurden in 50 g Wasser gelöst und nach und nach bei gewöhnlicher Temperatur mit 80,0 g 5%igem Natriumamalgam versetzt, schließlich einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Unverändertes Ausgangsmaterial konnte in der wässerigen Lösung nicht mehr nachgewiesen werden; die vorgelegte Salzsäure enthielt Triäthylamin, das durch sein Platinsalz (Schmp. 219°) identifiziert wurde:

0,2786 g Substanz lieferten beim Glühen 0,0879 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $[(C_2H_5)_3NHCl]_2PtCl_4$:
Pt 31,62	31,84%

Das Golddoppelsalz des Triäthylamins ist ölig.

Auf der wässerigen Reaktionsflüssigkeit hatte sich eine ölige Schicht von Phenylpropylen abgeschieden, das durch sein Dibromderivat (Schmp. 67°) charakterisiert wurde.

Die Spaltung des Triäthyl-styryl-ammoniumchlorids verläuft also analog der des Trimethylstyrylammoniumchlorids im Sinne der Gleichung:

$$(C_2H_5)_3(C_6H_5.CH:H.CH_2)NCl + H_2 = (C_2H_5)_3N + C_6H_5.CH:CH.CH_3 + HCl.$$

Ebenso verläuft die Spaltung des Tripropyl-styryl-ammoniumchlorids:

2. Tripropyl-styryl-ammoniumchlorid.

5,0 g der Ammoniumverbindung wurden in Wasser gelöst und zu dieser Lösung nach und nach 80,0 g 5%iges Natriumamalgam zugefügt; die Reaktionsflüssigkeit wurde wie oben aufgearbeitet. Als tertiäre Base wurde in der salzsauren Ausschüttelung des Aethers Tripropylamin $(C_3H_7)_3N$ nachgewiesen.

Das Platindoppelsalz des Tripropylamins $[(C_3H_7)_3N.HCl]_2PtCl_4$, wurde durch Eindampfen seiner wässerigen Lösung in Form derber, rotbrauner Krystalle erhalten, die unscharf bei etwa 172° schmolzen.

0,2340 g Substanz lieferten beim Glühen 0,0682 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $[(C_3H_7)_3N.HCl]_2PtCl_4$:
Pt 29,14	29,17%

Phenylpropylen wurde durch sein Dibromderivat charakterisiert.

3. Dimethyl-phenyl-styryl-ammoniumchlorid.

10 g des Chlorides wurden in 50 ccm Wasser gelöst und im Scheidetrichter mit 100 g 5%igem Natriumamalgam behandelt. Die Spaltung in Dimethylanilin und Phenylpropylen erfolgte sehr glatt; Phenylpropylen wurde durch sein Dibromderivat (Schmp. 67°), Dimethylanilin durch sein Platindoppelsalz[1]), Schmp. 170°, nachgewiesen:

0,2000 g Substanz lieferten beim Glühen 0,0594 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $(C_6H_5.N(CH_3)_2,HCl)_2PtCl_4$:
Pt 29,70	29,89%

Die Spaltung des Dimethylphenylstyrylammoniumchlorids läßt sich mit Vorteil zur Darstellung des Phenylpropylens aus Zimmtalkohol benutzen: Man verwandelt Zimmtalkohol in Styrylchlorid[2]), erwärmt äquimolekulare Mengen Styrylchlorid und Dimethylanilin einige Zeit auf dem Wasserbade,

[1]) Arch. d. Pharm. 1909, **247**, 77.

[2]) Ebenda, S. 333.

kocht dann wiederholt mit Aether aus, der den ungebundenen Anteil der Komponenten entfernt, löst den Rückstand, der aus reinem Dimethyl-phenyl-styryl-ammoniumchlorid besteht, in Wasser, behandelt die Lösung wie oben mit Natriumamalgam und schüttelt das Reaktionsgemisch mit Aether und diesen mit salzsäurehaltigem Wasser aus. Die ätherische Lösung wird über Chlorcalcium getrocknet und abdestilliert; es hinterbleibt reines Phenylpropylen, das kaum noch durch Destillation gereinigt zu werden braucht.

Es sei hier erwähnt, daß der Siedepunkt des Phenylpropylens von Hell und Bauen[1]) zu 174—175° angegeben ist; wir fanden ihn jedoch in Uebereinstimmung mit Klages[2]) und Kunckell[3]) stets niedriger, nämlich bei 167—170°.

4. Styrylpyridiniumchlorid.

Wird eine wässerige Lösung von Styrylpyridiniumchlorid mit Natriumamalgam versetzt, so scheidet sich auf der Oberfläche bald ein zähes gelbes Oel ab, das leicht von Aether aufgenommen wird.

Diese ätherische Lösung enthält jedoch weder Pyridin noch Phenylpropylen. Unter dem Einflusse des Lichtsauerstoffes färbt sie sich schnell intensiv rot und scheidet einen harzartigen Stoff aus. Vielfache Bemühungen, daraus eine einheitliche Substanz zu isolieren, schlugen fehl; auch Styrylpyridiniumchlorid ließ sich weder aus der wässerigen, noch aus der ätherischen Lösung zurückgewinnen.

Es ist unzweifelhaft, daß Styrylpyridiniumchlorid unter dem Einflusse von Natriumamalgam keine Spaltung erfährt, die derjenigen des Trimethyl-styryl-ammoniumchlorids usw. analog wäre. Die Veränderungen, die es bei der Behandlung mit Natriumamalgam erfährt, dürften durch Oxydation in Gegenwart von Natriumhydroxyd bedingt sein, da eine wässerige Lösung beim Behandeln mit Kali- oder Natronlauge sich ganz ähnlich verhält wie bei der Behandlung mit Natriumamalgam.

5. Styrylchinoliniumchlorid

verhält sich so wie Styrylpyridiniumchlorid: Auf Zusatz von Natriumamalgam schied sich auf der Oberfläche ein dunkelrotes Oel ab, das von Aether leicht aufgenommen wurde, jedoch in dieser Lösung sehr zur Zersetzung neigte. Wurde diese ätherische Lösung

---

[1]) Berl. Ber. 1903, 36, 206.
[2]) Ebenda 621.
[3]) Ebenda 772.

mit salzsäurehaltigem Wasser geschüttelt, so schieden sich zwischen beiden Flüssigkeitsschichten braunrote, harzige Massen ab, aus denen sich nichts Krystallisierbares isolieren ließ.

Phenylpropylen bildet sich bei der Behandlung von Styrylchinoliniumchlorid mit Natriumamalgam ebensowenig, wie bei der des Styrylpyridiniumchlorids.

6. Dimethyl-distyryl-ammoniumchlorid.

8,0 g Chlorid wurden in etwa 50 ccm Wasser gelöst und in dem eingangs beschriebenen Apparate mit 80 g 5%igem Natriumamalgam behandelt. Dabei spaltet es sich sehr leicht und quantitativ in Dimethyl-styryl-amin (Schmelzpunkt des Chlorhydrates 188°, Platingehalt des Platindoppelsalzes 26,30%, berechnet 26,62%) und Phenylpropylen (Sdp. 167—170°, Schmelzpunkt des Dibromderivates 67°) im Sinne der Gleichung:

$$(CH_3)_2(C_6H_5.CH:CH.CH_2)_2NCl + H_2 =$$
$$(CH_3)_2(C_6H_5.CH:CH.CH_2)N + C_6H_5.CH:CH.CH_3 + HCl.$$

7. Methyl-phenyl-distyryl-ammoniumchlorid.

5 g des Chlorids wurden in verdünntem Alkohol gelöst und nach und nach mit 80 g 5%igem Natriumamalgam versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde wie üblich aufgearbeitet; Phenylpropylen wurde durch sein Dibromderivat (Schmp. 67°) nachgewiesen; Methylphenylstyrylamin, das bei der Spaltung nach Analogie mit dem Dimethyldistyrylammoniumchlorid (s. o.) zu erwarten war, konnte nicht einwandfrei identifiziert werden, da es nicht gelang, die durch Aether der alkalischen Reaktionsflüssigkeit entzogene Base in ein gut krystallisierendes Derivat überzuführen. Einzig mit Platinchlorid lieferte die Lösung der Base in Salzsäure einen orangegelben Niederschlag, der sich jedoch nicht ohne Zersetzung umkrystallisieren ließ und sich in feuchtem wie in trockenem Zustande bald verfärbte, also zersetzte; das Platinsalz schmolz unter Zersetzung bei 105°.

1. 0,1298 g Substanz lieferten beim Glühen 0,0268 g Pt.
2. 0,2146 g Substanz lieferten beim Glühen 0,0440 g Pt.
3. 0,3144 g Substanz lieferten beim Glühen 0,0438 g Pt.

	Gefunden:		
	1.	2.	3.
Pt	20,64	20,13	20,42%

Für ein normales Platindoppelsalz des Methyl-phenyl-styryl-amins von der Zusammensetzung $[(CH_3)(C_6H_5)(C_6H_5.CH:CH.CH_2)N, HCl]_2PtCl_4$ berechnen sich 22,78% Pt. Wir müssen daher die Frage nach der Zusammensetzung obigen Platinsalzes offen lassen.

8. Aethyl-tristyryl-ammoniumchlorid.

10,0 g Chlorid wurden in Alkohol gelöst, mit etwas Wasser und allmählich mit 100 g 5%igem Natriumamalgam versetzt. Dabei schied sich bald ein hellgelbliches, in Wasser unlösliches Oel am Boden der alkoholischen Flüssigkeit ab, das nach beendigter Spaltung beim Schütteln mit viel Wasser und Aether in letzteren überging. Beim Schütteln der ätherischen Lösung mit salzsäurehaltigem Wasser schied sich zwischen Wasser und Aether von neuem ein hellgelbes Oel ab, das aus dem Chlorhydrat des bisher unbekannten Aethyldistyrylamins bestand.

Aethyldistyrylamin: $(C_2H_5)(C_6H_5.CH:CH.CH_2)_2N$.

Das ölige Chlorhydrat wurde in Alkohol gelöst und mit gesättigter Sodalösung versetzt. Es schied sich ein Oel ab, das mit Aether aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde getrocknet und abdestilliert; das freie Aethyldistyrylamin ging bei 110° als schwach gelbliches Oel über, das einen eigenartigen, an Aethylamin erinnernden Geruch besaß.

Das Platindoppelsalz, $[(C_2H_5)(C_6H_5.CH:CH.CH_2)_2N, HCl]_2PtCl_4$, fällt auf Zusatz von Platinchloridlösung zur alkoholischen Lösung des Aethyldistyrylaminchlorhydrates als sehr schwer löslicher Niederschlag aus (Schmp. 99°).

0,3974 g Substanz lieferten 0,0804 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $C_{40}H_{48}N_2Cl_6Pt$:
Pt 20,23	20,22%

Phenylpropylen, das zweite Spaltstück des Aethyl-tristyryl-ammoniumchlorids, wurde, wie sonst, durch sein Dibromderivat nachgewiesen.

9. Tetrastyrylammoniumchlorid. (?)

10,5 g der vorläufig (vergl. S. 335) als Tetrastyrylammoniumchlorids aufgefaßten Substanz vom Schmp. 189° wurden in 100 ccm absolutem Alkokol gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt; beim Erwärmen auf dem Wasserbade entstand klare Lösung. Die Lösung wurde bei Wasserbadwärme im eingangs beschriebenen Kölbchen mit 100 g 4%igem Natriumamalgam behandelt, wobei 25 ccm $^n/_1$-Salzsäure vorgelegt waren. Es schied sich bald ein schweres Oel ab, das sich über dem Natriumamalgam ablagerte, aber durch Zusatz von Alkohol in Lösung gebracht wurde. Beim Erkalten erfüllte sich die Reaktionsflüssigkeit mit weißen Krystallnadeln, die abgesogen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden. Sie schmolzen dann bei 92° und bestanden aus freiem Tristyrylamin:

1. 0,1505 g Substanz lieferten 0,4889 g CO_2 und 0,1008 g H_2O.
2. 0,2816 g Substanz lieferten 9,6 ccm N bei 18° und 771 mm.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$(C_9H_9)_3N$:
C	88,59	—	88,70%
H	7,49	—	7,45%
N	—	4,05	3,85%

Die alkoholische Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten des Reaktionsgemisches das Tristyrylamin abgeschieden hatte, wurde mit Wasser und Aether geschüttelt. Das Wasser nahm dabei keine stickstoffhaltigen organischen Substanzen, der Aether geringe Mengen Tristyrylamin auf, die durch Ausschütteln mit salzsäurehaltigem Wasser daraus in Form des Chlorhydrates (Schmp. 107°) entfernt wurden. Außerdem enthielt der Aether nur Phenylpropylen, das wie gewöhnlich durch sein Dibromderivat (Schmp. 67°) identifiziert wurde:

1. 0,1958 g Substanz lieferten 0,2620 g AgBr.
2. 0,1476 g Substanz lieferten 0,1980 g AgBr.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_6H_5.CHBrCHBrCH_3$:
Br	56,94	57,09	57,53%

Die vorgelegten 25 ccm $^n/_2$-Salzsäure wurden in ein 100 ccm-Kölbchen gespült und zur Marke aufgefüllt. 50 ccm hinterließen beim Eindampfen auf dem Wasserbade keinen Rückstand; die anderen 50 ccm verbrauchten 12,5 ccm $^n/_1$-Säure zur Neutralisation. Eine flüchtige Base hatte sich also bei der Spaltung der Substanz nicht gebildet[1]); unverändertes Ausgangsmaterial war nicht mehr vorhanden.

Als Spaltstücke sind somit lediglich Tristyrylamin und Phenylpropylen nachgewiesen; dies ist der Grund, das Chlorid vom Schmp. 189° trotz der abweichenden Analysenwerte vorläufig noch als Tetrastyrylammoniumchlorid aufzufassen, obwohl eine andere, kompliziertere Zusammensetzung nicht unwahrscheinlich ist (vergl. S. 335).

---

[1]) Wenn Herr Franke (Dissertation Braunschweig 1909, S. 48) bei seinem Spaltungsversuch in der vorgelegten Salzsäure Ammoniumchlorid nachgewiesen hat, so dürfte er bei der Spaltung ein durch Chlorammon verunreinigtes Material verwandt haben. Obiger Spaltungsversuch ist mit sehr sorgfältig gereinigter Substanz ausgeführt. Herm. Emde.

II. Trimethyl-allyl-ammoniumjodid.

Nach den oben geschilderten Spaltungen von Styrylammoniumverbindungen erschien es möglich, daß auch bei Allylammoniumverbindungen, die gleichfalls die Gruppierung C : C.C.N enthalten, die Kohlenstoffstickstoffbindung gelockert ist, so daß z. B. Trimethylallyliumjodid durch Natriumamalgam spaltbar ist im Sinne der Gleichung:

$$CH_2 : CH.CH_2.N(CH_3)_3J + H_2 = CH_2 : CH.CH_3 + N(CH_3)_3 + HJ.$$

Aus dem folgenden ergibt sich jedoch, daß diese Spaltung nicht eintritt.

1. Trimethyl-allyl-ammoniumjodid.

40 g Allyljodid wurden unter Eiskühlung nach und nach mit 45 g 33%iger absolutalkoholischer Trimethylaminlösung versetzt. Das Gemisch schied beim Stehen wenige Krystalle aus; nach Ueberschichten mit absolutem Aether wurden im Laufe einiger Wochen Trimethylallylammoniumjodid in guter Ausbeute erhalten. Es bildet hygroskopische, nur wenig gelb gefärbte Nadeln, die sich bei 100° ohne Zersetzung trocknen lassen.

0,1994 g Stubstanz lieferten 0,2066 g AgJ.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{14}NJ$:
J 56,00	56,18%

Aus dem Jodid wurde durch Digestion mit feuchtem Chlorsilber das entsprechende, sehr hygroskopische Chlorid, und daraus das zugehörige Platin- und Golddoppelsalz hergestellt.

Das Platindoppelsalz, $[(CH_2 : CH.CH_2N(CH_3)_3NCl]_2 PtCl_4$, ist ziemlich leicht wasserlöslich und krystallisiert aus salzsäurehaltigem Wasser in Form gekrümmter, leichter, orangefarbener Blättchen, bei sehr langsamer Krystallisation in gut ausgebildeten tiefroten Oktaedern, die bei 228—229° unter Schwärzung und Zersetzung schmelzen. Weiß[1]) und Partheil[2]) geben als Schmp. 215° an.

0,2154 g Substanz lieferten 0,0688 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{28}N_2Cl_6Pt$:
Pt 31,94	32,05%

Das Golddoppelsalz, $CH_2 : CH.CH_2N(CH_3)_3Cl, AuCl_3$, ist mäßig wasserlöslich und krystallisiert aus salzsäurehaltigem Wasser in sehr dünnen, schmalen, glänzenden Blättchen, die auf der Oberfläche keine Schraffierung aufweisen. Diese ebene Be-

[1]) Liebig's Annal. Chem. 1892, 268, 149.
[2]) Ebenda 154.

schaffenheit der Oberfläche unterscheidet das Golddoppelsalz des Trimethyl-allyl-ammoniumchlorids scharf von dem des Trimethyl-propyl-ammoniumchlorids (s. später, Anmerkung). Der Schmelzpunkt liegt bei 211°; Weiß[1]) fand 210°, während in Beilsteins Handbuch (I., 1442) irrtümlich 215° angegeben ist. Die rote Flüssigkeit, zu der das Golddoppelsalz bei 211° schmilzt, entwickelt bald lebhaft Gasblasen und bläht sich bei etwa 220° unter Schwärzung und Zersetzung auf. Die wässerige Lösung des Golddoppelsalzes scheidet beim Erwärmen oder Kochen leicht metallisches Gold ab, daher ergibt die Analyse leicht einen zu hohen Goldgehalt.

1. 0,2289 g Substanz lieferten beim Glühen 0,1039 g Au.
2. 0,2272 g Substanz lieferten beim Glühen 0,1025 g Au.

Gefunden:		Berechnet für
1.	2.	$C_9H_{14}NCl_4Au$:
Au 45,39	45,11	44,91%

2. Verhalten des Trimethyl-allyl-ammoniumjodids gegen Natriumamalgam.

Der Apparat, der bei dem Spaltungsversuche benutzt wurde, ist das bereits mehrfach erwähnte, schräggestellte Fraktionierkölbchen mit Kühler und vorgelegtem Kugelrohr, das jedoch mit Essigsäure anstatt mit Salzsäure beschickt war; außerdem waren zwei weitere U-Röhren vorgelegt, die eine Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff enthielten und das bei einer etwaigen Spaltung zu erwartende Propylen auffangen sollten.

11,3 g Jodid wurden in 50 ccm Wasser gelöst und nach und nach auf gelinde erwärmtem Wasserbade drei Tage lang mit 125 g 4%igem Natriumamalgam behandelt. Dabei trat von Anfang an eine lebhafte Wasserstoffentwickelung auf, während bei der Spaltung der Styrylammoniumverbindungen anfangs nur sehr wenige Glasbläschen entwickelt wurden. Es entstand Trimethylamingeruch. Nach einiger Zeit bildeten sich über dem Quecksilber zwei Schichten; die kleinere untere bestand, wie sich später herausstellte, aus einer konzentrierten Lösung des quartären Jodids, die obere im wesentlichen aus Natronlauge. Auf Zusatz von Wasser vereinigten sich die beiden Schichten wieder, um sich jedoch bei zunehmender Konzentration des Natriumhydroxyds wieder zu trennen.

Die mit Essigsäure beschickte Vorlage lieferte lediglich etwa 1 g Trimethylaminacetat, das durch das Platindoppelsalz charakterisiert wurde.

0,2379 g Substanz hinterließen beim Glühen 0,0884 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $(N(CH_3)_3, HCl)_2PtCl_4$:
Pt 36,88	36,91%

[1]) l. c.

Die beiden hintergeschalteten U-Röhren mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff hätten, falls sich das Trimethyl-allyl-ammoniumjodid im Sinne der Gleichung

$$CH_2 : CH.CH_2.N(CH_3)_3J + H_2 = CH_2 : CH.CH_3 + N(CH_3)_3 + HJ$$

gespaltet hätte, 9,1 g Dibrompropan $CH_2Br.CHBr.CH_3$ (Sdp. 141,6°) enthalten müssen. Als jedoch, nachdem die Hauptmenge freien Broms durch Stehenlassen an warmem Orte beseitigt war, der Inhalt beider Vorlagen destilliert wurde, ging alles bereits bei etwa 76°, dem Siedepunkte des Tetrachlorkohlenstoffes, über, es hatte sich also kein Dibrompropan gebildet.

Ueber dem verflüssigten Quecksilber hatten sich bei Beendigung des Versuches zwei wässerige Schichten gebildet, die im Scheidetrichter voneinander getrennt wurden. Beide rochen penetrant nach Trimethylamin. Die bei weitem beträchtlichere obere Schicht reagierte sehr stark alkalisch, enthielt kein Jod und lieferte nach der Neutralisation mit Salzsäure außer Chlornatrium nur wenig Trimethylaminchlorhydrat, enthielt jedoch weder unverändertes Ausgangsmaterial, noch sonst eine organische Stickstoffverbindung. Dagegen war die untere Schicht nur schwach alkalisch und stark jodhaltig.

Zur Charakterisierung der in ihr enthaltenen Verbindungen wurde sie durch Digestion mit feuchtem Chlorsilber vom Jod befreit. Ein Teil der filtrierten Lösung lieferte nach dem Versetzen mit Platinchloridlösung zwei Platindoppelsalze: Das sehr leicht lösliche des Trimethylamins mit 36,82% Pt, Zersetzungspunkt 235°, und ein schwerer lösliches, das sich bei etwa 225° unter lebhaftem Aufblähen schwärzte und zersetzte.

0,2001 g Substanz lieferten 0,0636 g Pt = 31,79%.

Da dieses Platindoppelsalz zwar sowohl im Zersetzungspunkte, wie im Platingehalte leidlich mit dem des unveränderten Trimethyl-allyl-ammoniums (s. o.) übereinstimmte, jedoch die Möglichkeit vorlag, daß sich aus dem Trimethyl-allyl-ammonium Trimethyl-propyl-ammonium gebildet hätte, wurde ein weiterer Teil der wässerigen, mit Chlorsilber umgesetzten Lösung zur Darstellung des Golddoppelsalzes benutzt. Beide Doppelsalze wurden dann mit den eigens hergestellten des Trimethyl-propyl-ammoniums*) verglichen.

*) Anm. Trimethyl-propyl-ammoniumjodid $(CH_3)_3(CH_3CH_2CH_2)NJ$. Bringt man 20 g Propyljodid bei 0° mit 25 g 33%iger absolutalkoholischer Trimethylaminlösung zusammen, so scheiden sich bald feine weiße seidenglänzende Nadeln ab; nach

Wie aus den Angaben der Anmerkung ersichtlich, ist das obige Platinsalz zweifellos nicht das des Trimethyl-propyl-ammoniumchlorids, sondern das des Trimethyl-allyl-ammoniumchlorids.

An Goldsalzen konnten außer dem des Trimethylamins gleichfalls nur das des Trimethyl-allyl-ammoniumchlorids vom Schmp. 211° isoliert werden.

1. 0,1791 g Substanz lieferten 0,0816 g Au.
2. 0,1107 g Substanz lieferten 0,0499 g Au.

	Gefunden:		Berechnet für die	
	1.	2.	Allylverbindung:	Propylverbindung:
Au	45,56	45,08	44,91	44,70%

Ein Gemisch dieses Golddoppelsalzes mit dem der Allylverbindung zeigte keine Schmelzpunkterniedrigung.

Die wässerige Flüssigkeit, aus der das Platin- und Golddoppelsalz hergestellt war, reduzierte sodahaltige Permanganatlösung in der Kälte sehr stark.

Nach diesen Ergebnissen erfährt Trimethyl-allyl-ammoniumjodid durch Natriumamalgam weder eine dem Trimethyl-styryl-ammoniumchlorid analoge Spaltung, noch wird es zu Trimethyl-

---

24 Stunden ist das gesamte Gemisch zu einem Krystallbrei erstarrt. Durch Zusatz von absolutem Aether kann man das quartäre Jodid vollständig abscheiden und erhält es nach dem Absaugen und Auswaschen mit wenig absolutem Alkohol analysenrein. Es ist nur wenig hygroskopisch und schmilzt bei 189° zu einer wasserklaren Flüssigkeit.

0,3625 g Substanz lieferten 0,3729 g AgJ.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{16}NJ$:
J 55,60	55,42%

Das Platindoppelsalz ist mäßig schwer wasserlöslich und krystallisiert aus heißem salzsäurehaltigem Wasser in dunkelroten kompakten, viereckigen Täfelchen, die sich erst über 280° schwärzen und zersetzen.

Das Golddoppelsalz ist ziemlich wasserlöslich und krystallisiert aus heißem Wasser in flachen scharfkantigen Blättchen von wedelartiger Struktur mit schraffierter Oberfläche. Es sintert bei 220° und schmilzt bei 221° (nicht, wie Weiß[1]) angiebt, bei 215°) zu einer feurigroten Flüssigkeit, die bei gesteigerter Temperatur zunächst nur ganz vereinzelt und erst bei 255—260° lebhaft Gasblasen entwickelt.

0,2243 g lieferten 0,1003 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{16}NCl_4Au$:
Au 44,72	44,70%

[1]) Liebig's Annal. Chem. 1892, 268, 145.

propyl-ammoniumjodid reduziert. Ein Teil allerdings wird unter Abscheidung von Trimethylamin zersetzt, doch dürfte das lediglich eine Wirkung der warmen Natronlauge und nicht des nascierenden Wasserstoffes sein.

Die so bewiesene Beständigkeit der N.C-Bindung ist im Vergleich zu den Styrylammoniumverbindungen bemerkenswert; die Beständigkeit der C : C-Bindung gegen Wasserstoff aus alkalischer Lösung steht mit der gegen Wasserstoff aus saurer Lösung im Einklange, die W e i ß[1]) festgestellt hat.

III. Benzylammoniumverbindungen.

1. Trimethyl-benzyl-ammoniumchlorid.

5 g reines krystallisiertes Benzyl-trimethyl-ammoniumchlorid wurden im Kölbchen in 50 ccm Wasser gelöst, und im Verlaufe von 48 Stunden nach und nach mit 30 g 5%igem Natriumamalgam versetzt. Dabei wurde keine Wärme zugeführt; erst in den letzten beiden Stunden wurde die Temperatur durch Eintauchen in Wasser auf etwa 50° gehalten.

Im Anfange verflüssigte sich das Natriumamalgam, ohne daß sich mehr als vereinzelte Wasserstoffbläschen entwickelten. Nach 3—4 Stunden wurde die Entwickelung lebhafter, bald aber wieder träge. Neu hinzugefügtes Natriumamalgam bewirkte von da an nur kurze Zeit lebhaftere Wasserstoffentwickelung, so daß, als der Versuch nach 48 Stunden unterbrochen wurde, sich die Hauptmenge des Natriumamalgams nur oberflächlich verflüssigt hatte. Nach dem Abgießen des Reaktionsgemisches entwickelte es, mit destilliertem Wasser übergossen, sehr lebhaft Wasserstoff, wie auch vor Benutzung zu dem Versuche festgestellt war.

Die vorgelegte Salzsäure hinterließ nur einige Decigramme eines sehr hygroskopischen Chlorids, das durch Ueberführung in das Platinsalz als das des Trimethylamins gekennzeichnet wurde:

0,1539 g Substanz lieferten 0,0566 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $[N(CH_3)_3, HCl]_2PtCl_4$:
Pt 36,77	36,91%

Die vom Natriumamalgam abgegossene Reaktionsflüssigkeit roch stark nach Trimethylamin; auf der Oberfläche hatte sich während des Versuches allmählich eine Schicht eines wasserhellen, leicht beweglichen Oeles abgeschieden. Aether nahm dieses Oel auf; die Verarbeitung der ätherischen Ausschüttelungen (Ae) ist weiter unten beschrieben.

[1]) Liebig's Annal. Chem. 1892, 268, 144

Die alkalische wässerige Flüssigkeit wurde, nach dem Ausschütteln mit Aether, mit Salzsäure neutralisiert und auf dem Wasser zur Trockne gebracht. Der beträchtliche krystallinische Rückstand, der Hauptmenge nach Chlornatrium, wurde mit absolutem Alkohol erschöpft; die vereinigten alkoholischen Auszüge hinterließen nahezu 2 g Rückstand. Seine wässerige Lösung lieferte zwei verschiedene Platindoppelsalze, nämlich das des unveränderten Benzyl-trimethyl-ammoniumchlorids (in reichlicher Menge):

0,3004 g Substanz lieferten 0,0817 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{32}N_2Cl_6Pt$:
Pt 27,20	27,53%

und das des Trimethylamins:

0,1763 g Substanz lieferten 0,0643 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{20}N_2Cl_6Pt$:
Pt 36,47	36,91%

Die ätherischen Auszüge (Ae) der alkalischen, vom Quecksilber abgegossenen Reaktionsflüssigkeit wurden wiederholt mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen, um etwa vorhandene basische Bestandteile abzutrennen. Solche waren jedoch nur in Spuren vorhanden, da das salzsäurehaltige Wasser beim Verdampfen kaum einen Rückstand hinterließ.

Die ätherischen Auszüge wurden darauf über Chlorcalcium getrocknet und im Wasserbade abdestilliert, es hinterblieben nicht ganz 2 g einer wasserhellen, leicht beweglichen Flüssigkeit. Sie stimmte im Geruch und Siedepunkt (110°) mit Toluol überein, und wurde auf folgende Weise als Toluol gekennzeichnet: Tröpfelt man nach Beilstein und Kuhlberg[1]) Toluol in rauchende Salpetersäure ohne zu kühlen, fügt hierauf unter Kühlung ein gleiches Volum konzentrierte Schwefelsäure hinzu, kocht etwa eine halbe Stunde lang und gießt das Ganze auf Eis, so fällt 2,4-Dinitrotoluol aus, das aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert werden kann. Nach Deville[2]) schmilzt das 2,4-Dinitrotoluol bei 70,5°.

Auf obige Weise wurde sowohl Toluol (Kahlbaum), wie auch das Toluol, das bei der Spaltung des Trimethylbenzylammoniumchlorids erhalten worden war, nitriert. Im ersteren Falle lag der Schmelzpunkt des Nitrokörpers bei 70,5, im letzteren bei 80°; erst bei weiteren Nitrierungen wurde von Herrn Schellbach auch aus dem Toluol, das aus Trimethyl-benzyl-ammonium-

[1]) Liebig's Annal. 1870, 150, 13.
[2]) Berzelius Jahresber. 22, 361.

chlorid abgespalten worden war, ein Nitroderivat vom Schmp. 70,5° erhalten.

0,2106 g Substanz lieferten 29 ccm N bei 24,0° und 754 mm.
0,1579 g Substanz lieferten 21,3 ccm N bei 24,0° und 754 mm.

Gefunden:		Berechnet für
1.	2.	$C_7H_6O_4N_2$:
N 15,70	15,38	15,34%

Somit spaltet sich Trimethyl-benzyl-ammoniumchlorid mit Natriumamalgam im Sinne der Gleichung:

$$(CH_3)_3(C_6H_5CH_2)NCl + H_2 = (CH_3)_3N + C_6H_5CH_3 + HCl.$$

Es sei erwähnt, daß sich Trimethyl-benzyl-ammoniumchlorid nach Collie und Schryver[1]) beim Erhitzen über 300° vorwiegend nach der Gleichung:

$$(CH_3)_3(C_6H_5CH_2)NCl = (CH_3)_2(C_5H_5CH_2)N + CH_3Cl$$

spaltet, dagegen das entsprechende Hydroxyd im Sinne der Gleichung:

$$(CH_3)_3(C_6H_5CH_2)N.OH = (CH_3)_3N + C_6H_5.CH_2.OH.$$

Dieser Spaltung der freien Base durch Hitze ist die oben beschriebene des Chlorids durch Natriumamalgam analog.

2. Dimethyl-dibenzyl-ammoniumchlorid.

15 g reines krystallisiertes Dimethyl-dibenzyl-ammoniumchlorid wurden in 50 ccm Wasser gelöst und der Einwirkung 5%igen Natriumamalgams zunächst bei Zimmertemperatur unterworfen. Das Natriumamalgam wurde allmählich in kleinen Anteilen eingetragen; es verflüssigte sich in den ersten Stunden schnell, wobei nur ganz geringe Wasserstoffentwickelung bemerkbar war; die Lösung trübte sich dabei milchig und schied nach oben allmählich eine beträchtliche, etwas gelb gefärbte Oelschicht ab, die nach Benzylamin roch. Nach Verlauf eines Tages klärte sich die wässerige Flüssigkeit; frisch zugesetztes Natriumamalgam entwickelte von diesem Punkte an lebhaft Wasserstoffbläschen und die Oelschicht nahm nicht mehr zu, selbst als das Gemisch am folgenden Tage mehrere Stunden auf Wasserbadtemperatur gehalten und mit neuem Natriumamalgam behandelt wurde. Im ganzen wurden 50 g 5%iges Natriumamalgam verbraucht.

Die Reaktionsprodukte wurden wie früher isoliert.

Die im Kugelrohr vorgelegte Salzsäure hinterließ nach dem Abdampfen nur einen Anflug eines hygroskopischen Chlorides, das

[1]) Soc. 1890, 57, 778 (The action of heat on the chlorides an hydroxides of mixed quaternary ammonium-compounds; S. 767 u. ff.)

mit Platin- und Goldchlorid Fällungen gab; die Menge reichte jedoch nicht einmal hin, die Schmelzpunkte der betreffenden Doppelsalze zu ermitteln. Nach dem weiter unten entwickelten Ergebnisse der Spaltung dürfte es sich um Spuren Benzyl-dimethyl-amin gehandelt haben, die im Laufe der Spaltung und vermutlich besonders während der Periode der Erwärmung in die Vorlage übergeführt worden waren.

Der wässerigen, vom Quecksilber abgegossenen und mit Aether (Ae) ausgeschüttelten Flüssigkeit konnten nach dem Neutralisieren mit Salzsäure und dem Eindampfen zur Trockne mit absolutem Alkohol nur etwa 0,1 g unverändertes Ausgangsmaterial entzogen werden. Es wurde als Dibenzyl-dimethyl-ammoniumchlorid durch die Ueberführung in das Golddoppelsalz identifiziert.

Der Schmelzpunkt des Golddoppelsalzes lag bei 166°.

0,0776 g Substanz lieferten 0,0269 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{20}NCl_4Au$:
Au 34,66	34,89%

Sonstige organische basische Bestandteile enthielt die wässerige Flüssigkeit nicht.

Die Aetherauszüge (Ae) wurden mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, wobei Wärme entwickelt wurde, darauf wiederholt mit Wasser.

Die vereinigten salzsauer-wässerigen Lösungen hinterließen beim Eindampfen etwas über 9 g eines hygroskopischen Chlorids. Ein Teil davon wurde in Platin- bezw. Golddoppelsalze übergeführt; dabei wurden lediglich die Doppelsalze des Benzyl-dimethyl-amins erhalten:

Das Golddoppelsalz schmolz bei 143°; 0,3347 g Substanz lieferten 0,1387 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_{14}NCl_4Au$:
Au 41,44	41,51%

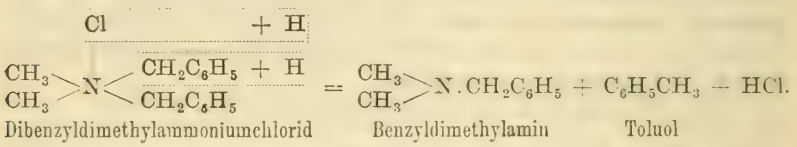
Das Platindoppelsalz schmolz bei 192°; 0,2376 g Substanz lieferten 0,0675 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{28}N_2Cl_6Pt$:
Pt 28,41	28,66%

Die aus der Hauptmenge des Chlorids in der üblichen Weise in Freiheit gesetzte Base siedet unter gewöhnlichem Drucke bei 178°, dem Siedepunkte des Benzyl-dimethyl-amins.

Die ätherische Lösung, der durch Salzsäure, wie soeben bewiesen, Benzyl-dimethyl-amin entzogen worden war, hinterließ nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und dem Abdestillieren des Aethers etwas über 3 g reines Toluol vom Sdp. 110°. Auch der abdestillierte Aether enthielt etwas Toluol, das beim freiwilligen Verdunsten des Aethers im Kölbchen hinterblieb.

Nach diesen Ergebnissen verläuft die Spaltung von Dimethyl-dibenzyl-ammoniumchlorid in Dibenzyl-methyl-amin und Toluol unter dem Einflusse von Natriumamalgam und Wasser so gut wie quantitativ und läßt sich wie folgt veranschaulichen:



Diese Spaltung läßt sich nun, wie schon S. 362 angedeutet, verwenden, um die Reaktion zwischen Benzylchlorid und Dimethylamin zur Darstellung reinen Toluols und reinen Benzyl-dimethyl-amins nutzbar zu machen.

Unter den auf S. 361 angegebenen Bedingungen bildet sich aus Benzylchlorid und Dimethylamin in absolutalkoholischer Lösung wenig Dimethylaminchlorhydrat, wenig freies Benzyldimethylamin und der Hauptsache nach Benzyl-dimethyl-aminchlorhydrat und Dibenzyl-dimethyl-ammoniumchlorid zu ungefähr gleichen Teilen. Befreit man diese alkoholische Lösung durch Destillation oder Eindunsten vom Alkohol und dadurch auch vom überschüssig angewandten Dimethylamin, so braucht man den Rückstand nur in wässeriger Lösung mit Natriumamalgam zu behandeln; es scheidet sich dann auf der Oberfläche ein Gemisch aus Toluol und Benzyl-dimethylamin aus, da das Dibenzyl-dimethyl-ammoniumchlorid dabei quantitativ in Toluol und Benzyldimethylamin übergeführt, außerdem natürlich aus dem von vornherein vorhandenen Benzyl-dimethyl-aminchlorhydrat das Benzyl-dimethyl-amin in Freiheit gesetzt wird. Die Trennung von Toluol und Benzyl-dimethyl-amin bietet, wie oben auseinandergesetzt, keine Schwierigkeiten.

Aus den beim Studium der Reaktion zwischen Benzylchlorid und Dimethylamin einerseits, und der Spaltung des Dibenzyl-dimethyl-ammoniumchlorids andererseits gewonnenen Zahlen läßt sich ableiten, daß Benzylchlorid auf dem angedeuteten Wege zu etwa $^1/_3$ in Toluol und zu etwa $^2/_3$ in Benzyldimethylamin übergeführt wird.

IV. Phenylammoniumverbindungen.

1. Phenyltrimethylammoniumjodid.

$(C_6H_5)N(CH_3)_3J$.

Nach Lauth[1]) verbindet sich Dimethylanilin mit Jodmethyl lebhaft zu Phenyl-trimethyl-ammoniumjodid.

20 g Dimethylanilin, 20 g Methylalkohol und 24 g Jodmethyl wurden in einem Erlenmeyer-Kölbchen am Rückflußkühler ohne Wärmezufuhr sich selbst überlassen. Ganz allmählich trat Erwärmung und Gelbfärbung ein, so daß das Gemisch schließlich in gelindes Sieden geriet; nach etwa einer halben Stunde erstarrte es unter lebhaftem Aufsieden zu einem Krystallbrei. Durch Umkrystallisieren aus starkem Alkohol in prächtigen großen Schuppen gewonnen, schmilzt das Phenyl-trimethyl-ammoniumjodid entgegen den Angaben von K. Auwers und E. Reichel[2]) nicht bei 202°, sondern beginnt, wie auch E. Wedekind[3]) beobachtete, bei etwa 220° zu sintern, um sich bei etwa 230° vollständig zu verflüchtigen.

1. 0,4702 g Substanz entsprachen 17,91 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.
2. 0,4823 g Substanz entsprachen 18,30 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_9H_{16}NJ$:
J	48,37	48,18	47,90%

Das Golddoppelsalz, $(C_6H_5)(CH_3)_3NCl, AuCl_3$, ist bisher noch nicht beschrieben worden; es besitzt hervorragende Krystallisationsfähigkeit und ist daher gut zur Charakterisierung des Phenyl-trimethyl-ammoniums geeignet. In siedendem Wasser ist es mäßig löslich und scheidet sich beim Abkühlen in breiten, faserigen Blättern von ansehnlicher Größe aus. Es schmilzt bei 153° nach vorherigem Sintern und zersetzt sich beträchtlich oberhalb 200°.

0,2653 g Substanz lieferten 0,1101 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_{14}NCl_4Au$:
Au 41,50	41,51%

Phenyl-trimethyl-ammonium nitrat ist im Gegensatze zum Jodid stark hygroskopisch; es bildet weiße Krystallschuppen und läßt sich, wie üblich durch Umsetzung des Jodids mit der berechneten Menge Silbernitrat, leicht darstellen.

---

[1]) Beilstein II., 331.
[2]) Liebig's Annal. 1904, **334**, 306.
[3]) Berl. Ber. 1902, **35**, 771.

Phenyl-trimethyl-ammonium chlorid spaltet sich nach Collie und Schryver[1]), wenn man es über 300° erhitzt, quantitativ in Methylchlorid und Dimethylanilin:

$$(CH_3)_3(C_6H_5)NCl = (CH_3)_2(C_6H_5)N + CH_3Cl.$$

Um zu konstatieren, ob eine Spaltung des Jodids mit Natriumamalgam eintritt, wurde das Jodid in dem mehrfach beschriebenen Apparate bei Wasserbadtemperatur (etwas über 90°) 48 Stunden lang mit Natriumamalgam behandelt. Dabei wurden 10 g reines krystallisiertes quartäres Jodid angewandt und im ganzen 50 g 5% iges Natriumamalgam verbraucht.

Das Natriumamalgam entwickelte von Anfang an und während des ganzen Versuches lebhaft Wasserstoff; auf der Oberfläche sonderten sich ganz allmählich einige flache Tröpfchen Oel ab, die sich jedoch nicht einmal zu einer zusammenhängenden Schicht zusammenschließen konnten. Geruch nach Trimethylamin, wie bei dem Benzyl-trimethyl-ammoniumchlorid, trat bei dem Phenyl-trimethyl-ammoniumjodid nicht auf, dagegen wohl ein Geruch nach Dimethylanilin.

Die Reaktionsflüssigkeiten wurden nach 48 stündiger Versuchsdauer in ganz ähnlicher Weise aufgearbeitet wie bei dem Benzyltrimethyl-ammoniumchlorid und dem Dibenzyl-dimethyl-ammoniumchlorid.

Die vorgelegte Salzsäure hinterließ beim Eindampfen etwa 0,1 g eines hygroskopischen Chlorides, dessen wässerige Lösung mit Gold- und Platinchlorid Fällungen lieferte. Beide Doppelsalze ließen sich aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisieren; das Golddoppelsalz schmolz bei 240°, das Platindoppelsalz zersetzte sich bei etwa 220° unter Schwärzung. Da die Mengen zur Bestimmung des Gold- bezw. Platingehaltes nicht hinreichten, habe ich die Natur des Chlorides und damit des bei dem Versuche in die Salzsäure übergegangenen flüchtigen Amines nicht feststellen können.

Die wässerig-alkalische, vom Quecksilber abgegossene Reaktionsflüssigkeit gab an Aether die wenigen Oeltröpfchen ab, die sich während des Reduktionsversuches auf ihr gebildet hatten. Sie enthielt an organischen basischen Bestandteilen dann nur noch unverändertes Ausgangsmaterial, und zwar nahezu die Gesamtmenge des angewandten Phenyl-trimethyl-ammoniumjodids. Das ließ sich wie folgt nachweisen: Ein Teil der alkalischen Flüssigkeit wurde mit Salzsäure schwach angesäuert und darauf solange

[1]) Journ. Chem. Soc. 1890, 57, 776.

mit frisch gefälltem feuchten Chlorsilber digeriert, bis sich mittels Goldchlorid keine Jodionen mehr darin nachweisen ließen. Die vom Halogensilber abgesogene Lösung lieferte mit Goldchloridlösung nur das Golddoppelsalz des Ausgangsmaterials, und zwar in sehr reichlicher Menge; sonstige Doppelsalze wurden nicht aufgefunden. Das Doppelsalz schmolz bei 153°.

0,2347 g Substanz lieferten 0,0972 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_3H_{14}NCl_4Au$:
Au 41,41	41,51%

Um nun weiter die geringe Menge ölige Substanz zu charakterisieren, die der alkalischen Reaktionsflüssigkeit mittels Aether entzogen worden war, wurde der Aether zunächst mit verdünnter Salzsäure behandelt, dann wiederholt mit Wasser gewaschen und hierauf über Chlorcalcium getrocknet. Die Gesamtmenge des trockenen Aethers ging bei 35°, dem Siedepunkt des Aethers, über und hinterließ nur einen schwachen, öligen Beschlag von eigenartig aromatischem Geruch als Rückstand; es gelang also nicht, einen Kohlenwasserstoff, im besonderen Benzol, darin nachzuweisen.

Die verdünnte Salzsäure hatte aus dem Aether etwa 0,4 g eines sehr hygroskopischen Chlorides aufgenommen, das etwas gelb gefärbt war und sich in Wasser mit lebhaft blauer Farbe löste, die in starker Verdünnung verschwand. Es bestand im wesentlichen aus Dimethylanilinchlorhydrat und Methylanilinchlorhydrat: Mit Goldchlorid lieferte die wässerige Lösung eine Fällung. Wie die entsprechende, aus Dimethylanilin zum Vergleiche hergestellte Fällung war sie ölig, rot gefärbt und, besonders beim Erwärmen mit Wasser, leicht zersetzlich. Durch Versetzen der Lösung mit Platinchlorid konnte der Nachweis von Methylanilin erbracht und das Vorhandensein von Dimethylanilin wahrscheinlich gemacht werden[1]). Als nämlich diese Fällung, von der eine kleine Probe sich nach dem Trocknen bei 173° unter lebhaftem Aufblähen zersetzte, zum Umkrystallisieren mit Wasser erwärmt wurde, färbte sich das Gemisch tintenartig und schied violette Häute, außerdem aber orangefarbene Krystalle ab. Diese orangefarbenen Krystalle wurden aus alkoholischer Salzsäure umkrystallisiert. Sie stimmten in Aussehen, Schmelzpunkt und Platingehalt mit Methylanilinplatinchlorid überein:

0,2089 g Substanz lieferten 0,652 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{20}N_2Cl_6Pt$:
Pt 31,21	31,24%

[1]) Vergl. Arch. Pharm. 1909, 247, 77: Notiz über den Nachweis von Methylanilin und Dimethylanilin nebeneinander.

Der Zersetzungspunkt der ursprünglichen Fällung mit Platinchlorid und ihr Verhalten beim Erwärmen mit Wasser dürfte beweisen, daß außer dem soeben nachgewiesenen Methylanilin auch Dimethylanilin darin vorhanden war, wenn auch ein direkter Nachweis durch Analyse nicht mehr erbracht werden konnte.

Das Resultat des Spaltungsversuches, der am Phenyltrimethylammoniumjodid durchgeführt wurde, ist nach den obigen Ergebnissen folgendes:

Bei der Behandlung mit Natriumamalgam, unter denselben Bedingungen wie Styryl- und Benzyl-ammoniumchloride, wird Phenyl-trimethyl-ammoniumjodid im Gegensatze zu den erstgenannten Verbindungen im wesentlichen nicht verändert, obwohl die einzige abweichende Bedingung, unter der der Versuch stattfand, die erhöhte Temperatur nämlich, Spaltung hätte begünstigen müssen. Auch der Umstand, daß in diesem Falle nicht das Chlorid, sondern das Jodid zur Anwendung kam, mußte eine eventuelle Spaltung erleichtern, da nach E. Wedekind die Jodide quartärer Ammoniumverbindungen stärker thermisch dissoziiert sind als die Chloride.

Der Beweis der größeren Festigkeit der N.C-Bindung im Phenyl-trimethyl-ammoniumjodid, um dessetwillen das Verhalten dieses Stoffes gegen Natriumamalgam untersucht wurde, ist damit erbracht.

Eine geringfügige Abspaltung von Dimethylanilin, wie sie bei dem Versuche beobachtet wurde, läßt sich im Hinblicke auf die von Collie und Schryver bei 300° beobachtete Zersetzung:

$$(C_6H_5)N(CH_3)_3Cl = \underset{\text{Dimethylanilin}}{C_6H_5N(CH_3)_2} + CH_3Cl$$

unschwer durch die lange dauernde Einwirkung der Wasserbadtemperatur erklären und hat nichts überraschendes.

Nun wurde aber bei dem Versuche auch das Auftreten von Methylanilin unzweifelhaft konstatiert, wenn auch, wie das des Dimethylanilins, nur in sehr geringem Maße. Diese Bildung von Methylanilin aus Phenyltrimethylammoniumjodid, oder auch vielleicht sekundär aus Dimethylanilin, ist so merkwürdig*), daß es erforderlich erschien, den Beweis zu erbringen, daß das zur Spaltung

*) Anm.: Ein Gegenstück dazu bildet die Beobachtung von W. Städel (Berl. Ber. 1896, 19, 1947), daß sich bromwasserstoffsaures Dimethylanilin bei 150° in Methylanilin und Phenyl-trimethylammoniumbromid umsetzt.

verwandte Phenyl-trimethyl-ammoniumjodid nicht etwa von vornherein, vielleicht infolge eines Gehaltes des zu seiner Herstellung verwandten Dimethylanilins an Methylanilin, mit Methylanilinjodid verunreinigt war.

2. Phenyl-trimethyl-ammoniumhydroxyd.

Um diesen Beweis zu führen, wurden 20 g Phenyltrimethylammoniumjodid, die aus derselben Darstellung stammte, welche auch das Material zu dem im vorigen Abschnitte beschriebenen Spaltungsversuche mit Natriumamalgam geliefert hatte, mit feuchtem Silberoxyd in der üblichen Weise in Phenyl-trimethylammoniumhydroxyd übergeführt. Die Digestion mit Silberoxyd wurde im Scheidetrichter vorgenommen. Als alles Jod aus der Lösung gefällt war, wurde das gesamte Gemisch, ohne vorher filtriert worden zu sein, wiederholt sorgfältig mit Aether ausgeschüttelt. In den Aether mußten alle etwa vorhandenen Basen außer der quartären übergehen; durch Schütteln mit Salzsäure mußten sie sich dem Aether wieder entziehen lassen. Die salzsauer-wässerige Lösung liefert jedoch weder mit Gold- oder Platinchlorid Niederschläge, noch hinterließ sie bei dem Verdampfen auf dem Wasserbade einen Rückstand.

Damit ist bewiesen, daß das Phenyltrimethylammoniumjodid frei von Jodiden primärer, sekundärer oder tertiärer Basen, und also auch frei von Methylanilinjodid war.

Die wässerige Lösung des Phenyl-trimethyl-ammoniumhydroxyds wurde nun vom Silberoxyd abgenutscht und genau wie die des Phenyl-trimethyl-ammoniumjodids 48 Stunden lang bei Wasserbadtemperatur mit 5%igem Natriumamalgam (50 g) behandelt. Hierbei trat jedoch kein Geruch nach Dimethylanilin, sondern nach Trimethylamin auf; weiter bildeten sich nicht wie bei dem Phenyl-trimethyl-ammoniumjodid kleine unzusammenhängende zähe Tröpfchen auf der Oberfläche der wässerigen Flüssigkeit, sondern eine ganz dünne, wasserhelle, leicht bewegliche Schicht.

Die vorgelegte Salzsäure lieferte etwa 0,3 g gut krystallisiertes Trimethylaminplatinchlorid:

0,2211 g Substanz lieferten 0,0812 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $[N(CH_3)_3HCl]_2PtCl_4$:
Pt 36,73	36,91%

Die wässerige, vom Quecksilber abgegossene und mit Aether wiederholt ausgeschüttelte Flüssigkeit enthielt lediglich un-

verändertes Phenyl-trimethyl-ammoniumhydroxyd, wenige Tropfen der Lösung lieferten eine reichliche Menge des entsprechenden, gut aus Wasser krystallisierenden Platindoppelsalzes; sonstige Doppelsalze bildeten sich nicht.

0,1239 g Substanz lieferten 0,0353 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $[C_6H_5N(CH_3)_3Cl]_2PtCl_4$:
Pt 28,49	28,49%

Die dünne Oelhaut, die sich bei dem Reduktionsversuche gebildet hatte, wurde vom Aether aufgenommen. Basische Bestandteile enthielt sie nicht, da der Aether an Salzsäure nichts abgab. Der mit Salzsäure behandelte Aether wurde über Chlorcalcium getrocknet und aus ganz schwach erwärmtem Wasserbade abdestilliert; er hinterließ ganz wenig eines leicht flüssigen Rückstandes, der stechend roch. Der geringen Menge wegen konnte er nicht identifiziert werden.

Der beschriebene Spaltungsversuch, bei dem nach den obigen Ergebnissen die bei weitem größte Menge des angewandten Phenyl-trimethyl-ammoniumhxydroyds unverändert bleibt, bildet einen zweiten Beweis für die Festigkeit der N.C-Bindung in Phenylammoniumverbindungen, und damit für den Unterschied in der lockernden Wirkung zentrischer Bindungen gegenüber der olefinischen auf unmittelbar benachbarte Gruppen (Kombination C: C.N). In diesem Falle übt, um es nochmals zu betonen, die zentrische Bindung keinen lockernden Einfluß aus, während, wie am Beispiele der Benzylammoniumverbindungen nachgewiesen, in der Kombination C: C.C.N ein lockernder Einfluß der zentrischen Bindung auf die C.N-Bindung ebenso nachweisbar ist, wie für die olefinische Doppelbindung bei den Styrylammoniumverbindungen in derselben Kombination. Die geringfügige Abspaltung von Trimethylamin übrigens, die bei dem zuletzt beschriebenen Reduktionsversuche mit Phenyl-trimethyl-ammoniumhydroxyd beobachtet wurde, steht in auffallendem Gegensatze sowohl zu der früher beschriebenen geringen Abspaltung von Dimethylanilin bezw. Methylanilin aus Phenyltrimethyl-ammonium jodid, wie auch zu der von Collie und Schryver[1]) beschriebenen Spaltung:

$$C_6H_5N(CH_3)_2.OH = C_6H_5N(CH_3)_2 + CH_3.OH$$

bei der trockenen Destillation.

[1]) Journ. Chem. Soc. 1890, 57, 776.

Weitere Mitteilungen über das Verhalten quartärer Ammoniumverbindungen gegen naszierenden Wasserstoff hoffe ich demnächst machen zu können.

Bereits jetzt möge die Beobachtung angefügt werden, daß auch elektrolytisch entwickelter Wasserstoff Styryl- und Benzylammoniumverbindungen in derselben Weise zu spalten vermag, wie Wasserstoff aus Natriumamalgam. Das ergibt sich aus dem Verhalten der Cadmiumdoppelsalze des Dimethyl-distyryl-, Dimethyl-phenyl-styryl- und Trimethyl-benzyl-ammoniumchlorids bei der Elektrolyse in schwach alkalischer Lösung, wobei sich Phenylpropylen bezw. Benzol und das betreffende tertiäre Amin abschied.

Weiter ergaben Reagenzglasversuche, daß sowohl Benzyltrimethylammonium j o d i d, wie das Jodidgemisch vom Schmelzpunkt 133.5 (vergl. S. 352) bei der Behandlung mit Natriumamalgam Trimethylamin abspalten.

Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.

Mitgeteilt von H. T h o m s.

Zur Kenntnis des Möhrenöles, des ätherischen Oeles der Früchte von Daucus Carota L.

Von Dr. E r w i n R i c h t e r.

(Eingegangen den 9. VII. 1909.)

Das Möhrenfruchtöl ist das ätherische Oel aus den Früchten von *Daucus Carota* L. und darin zu 0,6—1,6% enthalten. Einer wissenschaftlichen Untersuchung ist das Oel zum ersten Male im Jahre 1890 von L a n d s b e r g[1]) unterzogen worden, mit folgenden Ergebnissen:

Spez. Gew. 0,8829 bei 20°; α_D = —37°.

Aldehyde und Phenole konnten nicht nachgewiesen werden, ebensowenig Schwefel- und Stickstoff. Die Kakodylreaktion zeigte Spuren von Essigsäure an. Bei ca. 100° begann die Flüssigkeit zu sieden; von 155° an gingen die ersten Anteile über und zwar bis 200° etwa die Hälfte der in Arbeit genommenen Oelmenge. Nach öfters wiederholter Fraktionierung sammelte sich das Destillat be-

[1]) Inaugural-Dissertation Breslau 1890 u. Arch. d. Pharm. 228, 1890, S. 25 ff.

sonders zwischen 155—165°, sowie zwischen 220—240°. Den Hauptbestandteil des Oeles bildete ein bei 159—161° siedendes Terpen $C_{10}H_{16}$ vom spez. Gew. $d_{20} = 0{,}8525$ und der Drehung $\alpha_D = + 32{,}3°$. Beim Bromieren entstand ein flüssiges Dibromid $C_{10}H_{16}Br_2$ und nach dem Erhitzen auf 280° ein festes Tetrabromid $C_{10}H_{16}Br_4$ vom Schmelzpunkt 123—125°. Das Terpen wurde als Pinen angesprochen. In den über 200° siedenden Teilen des Oeles wurde ein sauerstoffhaltiger Anteil $C_{10}H_{18}O$ gefunden, der beim Erhitzen Wasser abspaltet und eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Cineol haben soll.

Physikalische Konstanten von Möhrenölen, die zu verschiedenen Zeiten hergestellt sind, finden sich in den Berichten von Schimmel & Co., Leipzig[1]). Es sind die folgenden:

Destillat 1902: $d_{15} = 0{,}9229$; $\alpha_D = -23° 16'$, Säurezahl = 4,6; Esterzahl = 30,6, löslich in 4,5 Vol. 80% igem Alkohol.

Destillat 1904: $d_{15} = 0{,}9117$; $\alpha_D = -18° 18'$; Säurezahl = 1,24; Esterzahl = 51,93; Esterzahl nach dem Acetylieren = 95,7, löslich in 0,4 und mehr 90%igem Alkohol, nicht löslich in 80 Vol. 80%igem Alkohol.

Destillat —: $d_{15} = 0{,}9440$; $\alpha_D = -13{,}5°$; Säurezahl = 2,2; Esterzahl = 17,8; Esterzahl nach dem Acetylieren = 77,5.

Diese Konstanten beweisen, daß die physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Oelsorten, vermutlich je nach dem Reifezustande der Früchte und je nach der Herkunft derselben, schwanken und demgemäß auch die chemische Zusammensetzung wechseln muß.

Da seit dem Jahre 1890 weitere Untersuchungen über das Möhrenöl nicht mehr ausgeführt sind, die Zusammensetzung desselben durch jene Arbeit aber nur unvollkommen aufgeklärt ist, so nahm ich auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. Thoms die Untersuchung von neuem auf, die in dem Pharmazeutischen Universitätslaboratorium in Berlin ausgeführt wurde.

Das mir zur Untersuchung vorliegende Möhrenöl war von der Firma Schimmel & Co. in Leipzig bezogen. Es war von hellgoldgelber Farbe, besaß einen charakteristischen, nicht unangenehmen Geruch, der an Möhren, auch an Kümmel erinnerte. Der Geschmack war bitterlich, später kratzend, zugleich kühlend, wie etwa bei Pfefferminzöl. Konzentrierte Schwefelsäure bewirkte eine dunkelrotgelbe Färbung, die auch bei starker Verdünnung des Oeles eintrat.

$d_{15} = 0{,}9439$; $\alpha_D^{15} = -2{,}53°$ im 2 cm-Rohr. $[\alpha]_D^{15} = -13{,}38°$.

Das Oel ist leicht löslich in absolutem Alkohol, Aether, Petroleumäther, Benzol, Chloroform und in 80%iger Chloralhydratlösung. Schwer löslich ist es in 60%iger Chloralhydratlösung, was

[1]) Schimmel & Co., Berichte 1907, Oktbr., S. 63.

dafür spricht, daß es zum Teil aus sauerstoffhaltigen Körpern besteht[1]).

Schwefel- und stickstoffhaltige Anteile sind nicht vorhanden. In eine Kältemischung und auch in feste Kohlensäure gestellt, bleibt das Oel flüssig, dagegen konnte beobachtet werden, daß eine längere Zeit dem Luftzutritt ausgesetzte Oelprobe allmählich in geringer Menge feine Nadeln eines Körpers ausschied, den ich später bei der fraktionierten Destillation in größerer Ausbeute erhalten habe. — Beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck geht die Hälfte bis 250° über, bei 280° nimmt das Destillat dicke Beschaffenheit an und bei 310° tritt Zersetzung des Rückstandes ein.

Eine wiederholt vorgenommene Methoxylbestimmung nach Zeisel ergab ein negatives Resultat und bewies damit die Abwesenheit von Phenoläthern.

Analyse des Oeles.

1. 0,1316 g des Oeles: 0,3951 g CO_2 und 0,1342 g H_2O.
2. 0,3067 g des Oeles: 0,9224 g CO_2 und 0,3071 g H_2O.

Daraus ergibt sich die Zusammensetzung:

	1.	2.
C	81,9	82,0
H	11.4	11,2
O	6,7	6.8

Der hohe Sauerstoffgehalt erklärt sich, wie aus den im folgenden berechneten Konstanten, der Säurezahl, den Verseifungszahlen vor und nach der Acetylierung, hervorgeht, aus dem Vorhandensein von Säuren, freien Alkoholen und Estern im Oele.

Die Säurezahl und die Verseifungszahlen.

a) Säurezahl:

a) 1,84 g des Oeles in säurefreiem Alkohol gelöst, verbrauchten 0,67 ccm $^n/_{10}$ KOH; b) 3,55 g des Oeles verbrauchten 1,28 ccm $^n/_{10}$ KOH. Säurezahl im Durchschnitt = 2,04.

b) Esterzahl:

Es wurden zu einer gewogenen Oelmenge 10 ccm $^n/_2$ alkoholische Kalilauge hinzugefügt, eine Stunde im Wasserbade erhitzt und die nicht verbrauchte Lauge mit $^n/_2$ H_2SO_4 zurücktitriert.

Es verbrauchten: a) 2,14 g Oel = 1,55 ccm $^n/_2$ KOH; b) 3,21 g Oel = 2,32 ccm $^n/_2$ KOH.

Verseifungszahl: a) 20,28; b) 20,24.

Es ist demnach die Verseifungszahl des Oeles im Durchschnitt = 20,26 und die Esterzahl = 20,26 — 2,04 = 18,22.

---

[1]) Inaugural-Dissertation von Rich. Mauch, Straßburg 1898, und Arch. d. Pharm. 1902, Bd. 240. S. 128.

c) Esterzahl nach dem Acetylieren:

Das Acetylieren wurde mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat ausgeführt.

2,46 g des acetylierten Oeles gebrauchten zur Verseifung 8,39 ccm $^n/_2$ KOH.

$$\text{Verseifungszahl des acetylierten Oeles} = \frac{0{,}028 \times 8{,}39}{2{,}46} = 95{,}5.$$

Ein Gramm des acetylierten Oeles entspricht $1 - \frac{8{,}39}{2 \times 2{,}46} \times 0{,}042$ g des nicht acetylierten Oeles, dessen Verseifungszahl 20,26 ist. Es ist also die Esterzahl des acetylierten Oeles =

$$95{,}5 - 20{,}26 \left(1 - \frac{8{,}39}{2 \times 2{,}46} \times 0{,}042\right) = 69{,}97.$$

Ermittelung der freien Säuren.

400 g Oel wurden mit der doppelten Menge säurefreien Aethers verdünnt, wiederholt mit 2%iger Natriumkarbonatlösung ausgeschüttelt und die vereinigten Ausschüttelungen durch Aether vom suspendierten Oele befreit. Beim Eindampfen der so erhaltenen Seifenlösung zu einer größeren Konzentration traten gelatinöse Ausscheidungen ein, die nach dem Erkalten zu einer dicken, seifenartigen Gallerte erstarrten.

Nach Zusatz von etwas Wasser bis zur Lösung der Masse, entstand durch verdünnte Schwefelsäure ein ziemlich fester, weißer Niederschlag und gleichzeitig machte sich ein deutlicher Geruch nach Buttersäure bemerkbar.

Die Trennung der flüchtigen von den nicht flüchtigen Säuren erfolgte durch eine Destillation mit Wasserdämpfen, bis die zuletzt übergehenden Anteile keine saure Reaktion mehr zeigten.

a) Mit Wasserdämpfen flüchtige Säuren.

Das gesamte Destillat betrug 480 ccm, in welchem ich zunächst die Gesamtsäuren titrimetrisch ermittelte:

20 ccm des Destillates gebrauchten bis zur Sättigung 0,82 ccm $^n/_{10}$ KOH.

Für $C_4H_8O_2$ berechnet, entspricht 1 ccm $^n/_{10}$ KOH = 0,0088 g $C_4H_8O_2$, und dann enthalten die 480 ccm des Destillates, die 400 g Oel entsprechen = 0,17 g $C_4H_8O_2$ oder 0,04%.

Das völlig klar filtrierte Destillat neutralisierte ich mit Natriumkarbonat, verdampfte auf dem Wasserbade zur Trockne und entfernte überschüssige Soda durch wiederholtes Aufnehmen des Rückstandes mit absolutem Alkohol. Der Rückstand nach dem Verdunsten des Alkohols war von ziemlich weißer Farbe und betrug 0,18 g. Eine kleine Menge des Produktes in wenig Wasser gelöst, zeigte beim Erhitzen mit Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure

einen deutlichen Ananasgeruch. Führt man ferner etwas von dem Salz durch Lösen in Wasser, Ansäuern mit Schwefelsäure, Ausschütteln mit Aether und Neutralisation der freien Säure mit kohlensaurem Kalk in das Calciumsalz über, so trübt sich eine heiße, wässerige Lösung nach dem Erkalten, was für Isobuttersäure spricht. Zur weiteren Charakterisierung der Säure löste ich den verbliebenen Rückstand in wenig Wasser und fällte mit salpetersaurer Silberlösung. Ich erhielt einen weißen Niederschlag, der aus heißem Wasser umkrystallisiert und analysiert wurde.

0,0901 g ergaben 0,0496 g Ag.

Berechnet für C_3H_7COOAg:	Gefunden:
Ag 55,4	55,1

Die gefundene Säure ist demnach Buttersäure, und da deren Calciumsalz schwerer in kaltem Wasser löslich ist, wahrscheinlich Isobuttersäure.

b) Mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säuren.

Den bei der Destillation mit Wasserdämpfen hinterbliebenen Rückstand löste ich in Aether auf. Nach dem Waschen und Trocknen dieser Aetherlösung hinterblieb beim Verdunsten des Aethers eine feste Masse, die nach wiederholtem Umkrystallisieren bei 62° schmolz und sich als Palmitinsäure erwies.

0,1719 g Substanz: 0,4719 g CO_2 und 0,1932 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{32}O_2$:	Gefunden:
C 74,97	74,87
H 12,58	12,57

Die Substanz, mit reiner, durch den Schmelzpunkt kontrollierten Palmitinsäure zu gleichen Teilen gemischt, ergab keine Schmelzpunkterniedrigung.

Als Säurezahl des Oeles war gefunden 2,04, d. h. die in Arbeit genommenen 400 g Oel verbrauchten $400 \times 0{,}00204 = 0{,}816$ g KOH zur Neutralisation. Die bei der Destillation mit Wasserdämpfen übergegangenen flüchtigen Säuren verlangten zur Neutralisation $24 \times 0{,}82$ ccm = 19,68 ccm $^n/_{10}$-Lauge oder $19{,}68 \times 0{,}0056 = 0{,}11$ g KOH. Demnach waren für die nicht flüchtigen Säuren 0,816 minus 0,110 = 0,706 g KOH verbraucht, was für Palmitinsäure berechnet einen Prozentgehalt dieser Säure im Oel von 0,8 bedeutet.

Behandlung des Oeles mit verdünnter Kalilauge.

Die von den freien Säuren befreite ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen und mehrmals mit 2%iger wässeriger Kalilauge ausgeschüttelt. Sie nahm noch Palmitinsäure auf. Phenole waren nicht vorhanden.

Behandlung des Oeles mit Natriumbisulfitlösung.

Das gesamte Oel wurde mit 200 g Natriumbisulfitlauge längere Zeit ausgeschüttelt, die vom Oele abgesonderte Lauge mit Aether gewaschen, mit Aether überschichtet und mit 5%iger Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Die Aetherlösung trennte ich sodann von der wässerigen Schicht, trocknete diese und erhielt nach dem Abdunsten des Aethers etwa 5 g einer öligen Flüssigkeit von angenehmem Geruche. Bei der Destillation derselben ging der Hauptanteil bei 18 mm Druck zwischen 130—145° über. Das Destillat besaß das spez. Gew. 0,8502 bei 13° und reduzierte alkalische Silberlösung.

0,1985 g Substanz: 0,5850 g CO_2 und 0,1938 g H_2O.
0,1276 g Substanz: 0,3786 g CO_2 und 0,1214 g H_2O.

Versuche mittelst Semicarbazidchlorhydrat ein Semicarbazon oder mittelst Hydroxylaminchlorhydrat ein Oxim zu erhalten, schlugen fehl. Bei der Oxydation mit einer 0,5%igen Kaliumpermanganatlösung erhielt ich eine geringe Menge einer deutlich sauer reagierenden Flüssigkeit. Die oft mit Erfolg zur Auffindung von Aldehyden gebrauchte Methode von Döbner[1]) lieferte ein negatives Resultat.

Wenngleich manche Tatsachen für das Vorhandensein eines Aldehydes, das vielleicht sehr flüchtiger Natur ist oder nur in geringer Menge im Oele enthalten ist, sprechen, so kann ein vollgültiger Beweis dafür vorläufig noch nicht erbracht werden.

Verseifung des Oeles.

Das mit Natriumkarbonat, Kalilauge und Natriumbisulfitlauge behandelte Oel wurde mit Wasser gewaschen, der Aether durch Destillation entfernt und mit 200 g 5%iger alkoholischer Kalilauge auf dem Sandbade am Rückflußkühler gekocht. Unter Benutzung eines Linnemann'schen Glasperlenaufsatzes destillierte ich den Alkohol möglichst vollständig ab und schüttelte die gebildete Seife mit Wasser aus. Diese Lösung ergab, nachdem sie klar filtriert und mit Aether von beigemengten Oelspuren befreit war, durch Sättigung mit Kohlensäure nur eine geringe Trübung, so daß verseifbare Phenolester als nicht vorhanden angenommen werden müssen. Nun säuerte ich die Gesamtmenge der alkalischen wässerigen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an und destillierte zur Trennung der flüchtigen Säuren von den nicht flüchtigen mit Wasserdämpfen.

[1]) Ber. 27 (1894), S. 352, 2020.

a) Flüchtige Säuren.

Das bei der Destillation erhaltene saure Destillat versetzte ich mit einem Ueberschuß von 10%igem Ammoniak und verdampfte es auf dem Wasserbade vorsichtig zur Trockne. Eine Probe des Salzes, in wenig Wasser gelöst, hinterließ nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether, beim Verdunsten des letzteren den scharfen Geruch nach Essigsäure. Eisenchlorid bewirkte, einer wässerigen Lösung des Salzes zugesetzt, eine blutrote Färbung. In der Lösung des Salzes im Verhältnis 1 : 100 entstand durch salpetersaure Silberlösung keine Fällung; es können also nur Säuren vorhanden sein, die ein leicht lösliches Silbersalz geben. Nach diesen Vorproben löste ich den Rest des Salzes in wenig Wasser auf und erhielt bei der fraktionierten Fällung mit salpetersaurem Silber zwei weiße Niederschläge, die, vor Licht geschützt, getrocknet wurden. Die zweite Fällung, die nur in kleiner Menge erhalten war, war bald schwarz geworden, und beim Versuch, das Salz umzukrystallisieren, trat beim Erhitzen in wässeriger Lösung völlige Zersetzung und Abscheidung von metallischem Silber ein. Die Ursache dieser Erscheinung ist vermutlich auf die Gegenwart von Ameisensäure zurückzuführen. Die andere Fällung war weiß geblieben. Bei der Analyse ergaben:

0,1683 g des Silbersalzes 0,1085 g Ag.

Berechnet für CH_3COOAg:	Gefunden:
Ag 64,7	64,5

Als veresterte Säuren wurden daher Essigsäure und vermutlich auch Ameisensäure aufgefunden. Ob letztere erst infolge der vorangegangenen chemischen Behandlung des Oeles entstanden war, ließ sich nicht entscheiden.

b) Nicht flüchtige Säuren.

Der bei der Destillation mit Wasserdämpfen verbliebene Rückstand wurde durch Kalilauge neutralisiert. Jedoch war durch die Verseifung eine so starke Verharzung erfolgt, daß geringe Fällungen mit Silbernitrat, Baryumchlorid, zwar auftraten, diese jedoch so schmieriger Natur und in so geringer Menge vorhanden waren, daß eine Aufarbeitung derselben nicht möglich war.

Bearbeitung des Oeles nach der Verseifung.

Das nach den vorangegangenen Operationen hinterbliebene und etwas dunkel gefärbte Oel wurde nach dem Waschen mit Wasser sorgfältig getrocknet und fraktioniert destilliert. Da auch nach oft wiederholter Fraktionierung es nicht möglich war, zu Anteilen

mit einheitlichen Siedepunkten zu kommen, zerlegte ich es in folgende Fraktionen:

	Siedepunkt	Druck
1.	150—160°	760 mm
2.	160—170°	
3.	100—125°	18 mm
4.	125—155°	
5.	155—160°	
6.	160—180°	
7.	180—200°	
8.	Rückstand	

Der Rückstand war von braunschwarzer Farbe, zähflüssig, später harzig spröde, und konnte seiner Beschaffenheit wegen nicht weiter verwendet werden.

Die physikalischen Konstanten der einzelnen Fraktionen sind folgende:

Fraktion I.

Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck 150—160°; Farbe: wasserhell; $d^{24} = 0{,}8524$; $\alpha_D^{25} = -29{,}45$ im 100 mm-Rohr; Spez. Drehung $[\alpha]_D^{25} = -34{,}55$; Menge = 4,1%.

0,1317 g ergaben: 0,4208 g CO_2 und 0,1366 g H_2O.

Zusammensetzung: C = 87,1%, H = 11,6%.

Fraktion II.

Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck 160—170°; Farbe: fast farblos; $d_{24} = 0{,}8606$; $\alpha_D^{25} = -16{,}55$ im 100 mm-Rohr; Spez. Drehung $[\alpha]_D^{25} = -19{,}23$; Menge = 7%.

0,1588 g ergaben: 0,5087 g CO_2 und 0,1586 g H_2O.

Zusammensetzung: C = 87,3%, H = 11,2%.

Fraktion III.

Siedepunkt: 100—125° bei 18 mm Druck; Farbe: fast farblos; $d_{24} = 0{,}9322$; $\alpha_D^{25} = -30{,}45$ im 100 mm-Rohr; Spez. Drehung $[\alpha]_D^{25} = -32{,}66$; Menge = 14%.

1. 0,0919 g ergaben: 0,2724 g CO_2 und 0,0892 g H_2O.

2. 0,1276 g ergaben: 0,3786 g CO_2 und 0,1214 g H_2O.

Zusammensetzung: 1. C = 80,9%, H = 10,8%; 2. C = 80,9%, H = 10,6%.

Fraktion IV.

Siedepunkt: 125—155° bei 18 mm Druck; Farbe: fast farblos; $d_{24} = 0{,}9260$; $\alpha_D^{25} = -4{,}93$ im 100 mm-Rohr; Spez. Drehung $[\alpha]_D^{25} = -5{,}32$; Menge = 11,5%.

0,1985 g ergaben: 0,5675 g CO_2 und 0,1865 g H_2O.

Zusammensetzung: C = 78,0%, H = 10,5%.

Fraktion V.

Siedepunkt: 155—160° bei 18 mm Druck; Farbe: schwach gelblich; $d_{24} = 0{,}9613$; $\alpha_D^{25} = +10{,}6$ im 100 mm-Rohr; Spez. Drehung $[\alpha]_D^{25} = +11{,}02$; Menge = 41%.

1. 0,2613 g ergaben: 0,7770 g CO_2 und 0,2637 g H_2O.
2. 0,1998 g ergaben: 0,5964 g CO_2 und 0,2038 g H_2O.

Zusammensetzung: 1. C = 81,1%, H = 11,3%; 2. C = 81,4%, H = 11,4%.

Fraktion VI.

Siedepunkt: 160—180° bei 18 mm Druck; Farbe: grünlich-gelb; d_{25} = 0,9781; α_D^{24} = + 3,21 im 100 mm-Rohr; Spez. Drehung $[\alpha]_D^{24}$ = + 3,28; Menge = 8%.

0,1668 g ergaben: 0,4880 g CO_2 und 0,1646 g H_2O.

Zusammensetzung: C = 79,8%, H = 11,1%.

Die Fraktion VII ist von ausgesprochen grasgrüner Farbe, besitzt ein spezifisches Gewicht von 0,9806 und beträgt 3,9% des Oeles.

Sämtliche Fraktionen wurden mehrere Tage lang einer Kältemischung ausgesetzt. Während die ersten vier Fraktionen flüssig blieben, erstarrten die Fraktionen V und VI bald. Diese erstarrte Masse auf eine gekühlte Tonplatte gestrichen, ergab farblose nadelförmige Krystalle. Bei zu schneller Destillation und nicht guter Trennung der Fraktionen lassen die niedriger mit übergehenden Anteile eine Ausscheidung des krystallisierenden Körpers nicht zu. Ueber denselben soll später berichtet werden.

Bevor ich an die weitere Bearbeitung der einzelnen Fraktionen ging, untersuchte ich diese auf Cineol und Cymol, aber mit negativem Erfolge.

Bearbeitung der Fraktionen I und II.

Das spezifische Gewicht dieser Anteile des Oeles liegt zwischen 0,8524—0,8606; in ihnen sind die Terpene zu suchen. Da die Fraktionen sauerstoffhaltig waren, wurden sie wiederholt über metallischem Natrium destilliert und sodann analysiert:

1. 0,1059 g: 0,3436 g CO_2 und 0,1125 g H_2O.
2. 0,1015 g: 0,3285 g CO_2 und 0,1023 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{16}$:		Gefunden: 1.	2.
C	88,2	88,5	88,2
H	11,8	11,9	11,3

Obgleich die Analyse gut stimmende Resultate lieferte, waren die Resultate der Versuche, Salzsäure und Brom anzulagern, keine befriedigenden, so daß anzunehmen war, daß die Terpene nicht in genügend reiner Form vorlagen. Nun hatte die bei einer früheren, im Pharmazeutischen Institut ausgeführten Untersuchung[1]) gewonnene Erfahrung gezeigt, daß die Terpene bei der Destillation mit Alkoholdämpfen übergehen, während die höher siedenden Sesquiterpene und sauerstoffhaltigen Körper zurückbleiben. Ich unternahm daher den Versuch, aus einer neuen Oelmenge die Terpene auf diese Weise abzuscheiden. Das von Säuren befreite Oel wurde

[1]) Fendler, Inaugural-Dissertation, Berlin 1900, S. 24.

so oft mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols gemischt, und dieser im Wasserbade aus einem gewöhnlichen Kolben mit vorgelegtem Liebig'schen Kühler wieder abdestilliert, bis das Destillat sich nur noch schwach trübte. Aus den vereinigten Destillaten schied sich das Terpengemisch durch Mischen derselben mit dem mehrfachen Volumen Wasser und Zusatz einer reichlichen Menge Kochsalz ab und ließ sich im Scheidetrichter von der wässerig-alkoholischen Flüssigkeit abtrennen. Das so erhaltene Terpengemisch wurde mit Natriumsulfat getrocknet und nochmals über metallischem Natrium destilliert. Das Destillat war eine wasserhelle, klare Flüssigkeit von zitronenartigem Geruche, vom spez. Gew. 0,8642 bei 20° und machte 13,7% des angewandten Oeles aus. Durch fraktionierte Destillation bei gewöhnlichem Druck erhielt ich die Fraktionen 158 bis 166° und 168—176°. Die erste Fraktion betrug etwa ⅓ der zweiten.

Die Konstanten dieser beiden Fraktionen waren folgende:

Fraktion I.

Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck 158—166°; $d_{11} = 0{,}8633$; $d_{15} = -8{,}45$ im 100 mm-Rohr; spez. Drehung: $[\alpha]_D^{15} = -9{,}83$.

Der Berechnungsexponent für Natriumlicht bei der Temperatur 21° betrug 1,47468. Nach Berücksichtigung der Temperatur-Korrektur für 1° ist $n_D^{20} = 1{,}47465$.

0,1770 g lieferten: 0,5736 g CO_2 und 0,1814 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{16}$:	Gefunden:
C 88,2	88,4
H 11,8	11,5

Fraktion II.

Siedepunkt: 168—176°; $d_{14} = 0{,}8624$; $\alpha_{15} = -5{,}85$ im 100 mm-Rohr; spez. Drehung: $[\alpha]_D^{15} = -6{,}78$.

$n_D^{19} = 1{,}48025$ und $n_D^{20} = 1{,}48028$.

0,2894 g lieferten: 0,9363 g CO_2 und 0,3006 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{16}$:	Gefunden:
C 88,2	88,1
H 11,8	11,6

Das molekulare Brechungsvermögen ergibt sich aus den gefundenen Berechnungsexponenten nach dem Ausdruck

$$\frac{(n^2 - 1)\,M}{(n^2 + 2)\,d}$$

für die Fraktion I als 44,2; für die zweite Fraktion als 44,8. Berechnet man das molekulare Brechungsvermögen aus dem atomistischen, so erhält man unter Annahme einer doppelten Bindung die Zahl 43,2; für zwei Doppelbindungen die Zahl 45. Es liegt demnach in der zweiten Fraktion ein monocyklisches Terpen mit zwei Doppelbindungen vor. Die erste Zahl dagegen zeigt eher ein bicyklisches Terpen mit einer Doppelbindung an, wofür auch die Derivate dieser Fraktion sprechen. (Fortsetzung folgt.)

Chemische Fabrik auf Actien
(vorm. E. Schering)
Berlin N., Müllerstr. 170/171.

Schering's medizinische Spezialpräparate:

Antistreptokokkenserum Dr. Aronson
Argentamin
Adorin
Beta-Eucain hydrochl. u. lactic.
Celloidin
Chinotropin
Chloralamid
Diphtherieserum (500- u. 1000-fach)
Empyroform
Euphthalmin
Exodin
Formalin
Formalinpastillen
Glutol
Laevulose
Medinal
Phenokoll
Piperazin
Salokoll
Sublamin
Tonol (Glyzerophosphate)
Trikresol
Urotropin
Neu-Urotropin
Valisan

Ferner empfehlen wir unsere

sonstigen pharmazeutischen Präparate

in bekannter zuverlässiger Reinheit, insbesondere:

Aether puriss. pro narcosi Ph. G. IV
Borsäure in Kryst., Pulver und Schuppen, Borax, Brechweinstein, Brompräparate, Borneol, Bornylacetat
Calcium carbonic. praecip. (extra leicht)
Chloral-Chloroform, Chloralhydrat „Liebreich", Cocain
Gallussäure, Glyzerin in allen Konzentrationen
Jod, Jodoform, Jodkalium, Jodnatrium, Isoborneol, Isobornylacetat
Kampfer synthet., chem. rein, Karbolsäure, Kaliumpermanganat
Milchsäure
Paraldehyd, Phenylum salicylic., Ph. G. IV (Salol)
Salizylsäure, Salizylsaures Natron, Salizylsäure-Streupulver
Tannin
Wismut-Präparate

sowie unsere

photographischen Chemikalien

in anerkannt vorzüglicher Reinheit, inbesondere die photographischen **Entwickler Adurol, Citol, Satrapol, Glycin, Hydrochinon, Pyrogallol**, ferner **Schering's Tonfixiersalz und saures Fixiersalz, Anthion** (Fixiersalz-Zerstörer).

Sapolentum Hydrarg. Görner

zur farblosen Quecksilber-Schmierkur

ist in Gelatinekapseln dispensierte 33⅓% Quecksilbersalbe, löst sich in Wasser.

Preis für 1 Schachtel mit je 10 Kapseln: à 3 gr. = 1.50, à 4 gr. = 1.75, à 5 gr. = 2 M., wie ungt. ciner. in Papier.

Zu beziehen durch alle Großhandlungen oder direkt von

Görner, Hofapotheker
Berlin W., Ansbacherstr. 8.

Die geehrten Leser werden gebeten, bei Bestellungen auf die Anzeigen unserer Zeitschrift Bezug nehmen zu wollen.

Spirosal.

Farb- und geruchloser Salicylester.
Externes Rheumaticum
frei von Reizwirkung.

„Spirosal-Lösung -Bayer."

Originalflacon à M. 1,—.

Jothion.

Externer Ersatz für **Jodkali, Jodsalben, Jodvasolimente.**
80% Jod, organ. geb.
Unübertroffene Resorbierbarkeit
10—25% Salben oder Lösungen.

Jothion-veter.

25% Jothion-Liniment.
Originalflacon à 50 g = M. 2,40.
à 100 g = M. 4,50.

Theobromin pur.

Phenacetin

Piperazin

Salicylsäure

FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. ELBERFELD — BAYER

Theobromin.-Natr. salicylic.

Sulfonal

Salol

Salicyl. Natron

Marke *„Bayer"* bekannt durch grösste Reinheit und hervorragend schönes Aussehen.
Acid.-salicylic. voluminos., bes. geeignet für Handverkauf.

Creosotal-Bayer | Duotal-Bayer

Sabromin.

Ersatz der Bromalkalien
ohne deren Nachteile.

Dos.: 2—3 mal tägl. nach den Mahlzeiten.

Sabromin-Tabletten à 0,5 g. No. XX.
„Original-Packung".

Guajacose.

(Flüssige Guajacol-Somatose)
vorzüglich wirksam gegen
Erkrankungen
der Atmungsorgane insbes.
Lungentuberkulose.
Originalflasche Mk. 3.—

Diesem Heft liegt ein Prospekt der Firma Franckh'sche Buchhandlung, Stuttgart, betreffend „Kosmos", nebst Bestellkarte bei.

Druck von Denter & Nicolas, Berlin C., Neue Friedrichstrasse 43.

ARCHIV

DER

PHARMAZIE

herausgegeben

vom

Deutschen Apotheker-Verein

unter Redaktion von

E. Schmidt und **H. Beckurts.**

Band 247. Heft 6.

BERLIN.
Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.
1909.

Ausgegeben den 28. Oktober 1909.

INHALT.

Seite

E. Richter, Zur Kenntnis des Möhrenöles, des ätherischen Oeles der Früchte von Daucus Carota L. (Schluß) 401
O. A. Oesterle und G. Riat, Zur Kenntnis des Aloë-Emodins . 413
H. Matthes und H. Serger, Ueber Extractum Tanaceti 418
F. Falco, Mitteilung zur Trennung von Mangan und Chrom . . 431
K. Gorter, Zur Identität der Helianthsäure mit der Chlorogensäure 436
K. Feist, Ueber die Karbonate einiger Schwermetalle 439
N. Waliaschko, Ueber das Kämpherol aus dem Robinin . . . 447
R. Engeland, Die Konstitution des Stachydrins 463
M. Schenck, Ueber methylierte Guanidine 466

Eingegangene Beiträge.

M. Schenck, Ueber einige Guanidinderivate.
Derselbe, Ueber das Glycinamid.
E. Rupp und F. Lehmann, Ueber die K. Lehmann'sche Titration von Zuckerarten.
O. A. Oesterle und G. Riat, Zur Kenntnis des Rheïns.

(Geschlossen den 21. X. 1909.)

Anzeigen.

1/1 Seite zum Preise von M 50.—; 1/2 Seite zum Preise von M 30.—; 1/4 Seite zum Preise von M 20.—; 1/8 Seite zum Preise von M 10.—. Die Grundschrift ist Petit. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — 5000 — M 10.—. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

Prof. Dr. Soxhlet's
Nährpräparate:
Nährzucker u. verbess. Liebigsuppe
in Pulverform in Dosen von 1/2 kg Inhalt zu Mk. 1.50.
Nährzucker-Kakao in Dosen von 1/2 kg Inhalt zu Mk. 1.80.
Eisen-Nährzucker mit 0,7 % Ferrum glycerin-phosphoric. die Dose von 1/2 kg Inhalt Mk. 1.80.
Eisen-Nährzucker-Kakao mit 10 % Ferrum oxydat. saccharat. sol. Ph. IV. die Dose von 1/2 kg Inh. Mk. 2.—.
Leicht verdauliche Eisenpräparate.
Den H. H. Aerzten Literatur und Proben kosten- und spesenfrei.
Nährmittelfabrik München, G. m. b. H. in Pasing bei München.

Derivate des Terpens aus Fraktion I.

Verhalten gegen Chlorwasserstoff.

Durch sehr langsames Einleiten von sorgfältigst getrockneter Salzsäure und Ausschluß jeglicher Feuchtigkeit in 5 g des Terpens erhielt ich ein braunes Oel, das auf Wasser gegossen und mit Aether aufgenommen wurde. Die Aetherlösung wusch ich im Scheidetrichter mit Wasser, trocknete sie mit Natriumsulfat und erhielt so nach dem Verdunsten des Aethers eine hellbräunliche Flüssigkeit von angenehmem, schwach kampferartigem Geruche.

0,2178 g lieferten 0,1783 g AgCl, entsprechend 0,0441 g Cl.

Berechnet für $C_{10}H_{16}HCl$:	Gefunden:
Cl 20,60	20,24

Es hatte sich mithin ein Molekül Salzsäure angelagert, aber das Produkt blieb flüssig, auch nach längerem Verbleiben in einer Kältemischung.

Verhalten gegen Brom.

2 g des Terpens löste ich in einem Gemisch von 4 Vol. Alkohol und 4 Vol. Aether und fügte unter Eiskühlung aus einer Bürette soviel Brom hinzu, bis die Flüssigkeit gerade schwach gefärbt war. Es waren hierzu 2,4 g Brom erforderlich. Das Brom wurde glatt aufgenommen, und nach dem Abdunsten des Lösungsmittels erhielt ich einen Rückstand, der, mit Aether aufgenommen, nach Abdunsten desselben ein Oel hinterließ.

0,1822 g lieferten 0,2305 AgBr, entsprechend 0,0981 g Br.

Berechnet für $C_{10}H_{16}Br_2$:	Gefunden:
Br 54,05	53,8

Das Nitrosylchlorid: $C_{10}H_{16}NOCl$.

7 g des Terpens wurden mit ebensoviel Chloroform gemischt und durch eine Kältemischung auf -5^0 abgekühlt. Zu dieser Mischung ließ ich aus einer Bürette eine frisch dargestellte Lösung von Nitrosylchlorid in Chloroform eintropfen mit der Beachtung, daß die Temperatur nicht über 0^0 stieg. Nachdem etwa 30 ccm der Nitrosylchloridlösung hinzugefügt waren, begann langsam die Krystallbildung. Nach Zusatz noch weiterer 20 ccm der Nitrosylchloridlösung versetzte ich mit gut gekühltem Alkohol. Es trat bald eine ziemlich reichliche Ausscheidung von Krystallen ein, die auf der Nutsche abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und auf einem Tonteller getrocknet wurden. Nach Wallach[1]) erhält man nicht sogleich ein reines Präparat, sondern ein Gemenge

[1]) Wallach, Ann. d. Chem. 252, S. 110.

von zwei isomeren, durch ihre physikalischen Eigenschaften sich wesentlich voneinander unterscheidenden Körpern. Zur Trennung derselben ist wie folgt zu verfahren: „Das völlig getrocknete Rohprodukt wird mit der dreifachen Menge kaltem Chloroform übergossen und damit einige Minuten digeriert. Von dem ungelösten Teil des Produktes wird abfiltriert, der auf dem Filter bleibende Rückstand mit wenig Chloroform nachgewaschen und das in einem geräumigen Becherglase gesammelte Filtrat mit dem mehrfachen Volumen Methylalkohol versetzt. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert und auf einer Tonplatte getrocknet. Die trockenen Krystalle werden gewogen, mit der dreifachen Menge Aether übergossen, eine Stunde damit digeriert und die Flüssigkeit von den nicht gelösten Anteilen in eine Krystallisierschale gegossen." — Auf diese Weise erhielt ich nach dem Verdunsten des Aethers weiße, gut ausgebildete Krystalle vom Schmp. 100—101°. Die β-Verbindung schmolz bei 102°.

Das Nitrolbenzylamin: $C_{10}H_{16}\begin{matrix}NO\\ NH.CH_2.C_6H_5\end{matrix}$.

Das vorstehend beschriebene Terpennitrosylchlorid benutzte ich zur Darstellung des Nitrolbenzylamins[1]), wobei ich in folgender Weise verfuhr: 0,6 g Benzylamin mischte ich mit 2 g absolutem Alkohol und fügte nach und nach unter Erwärmen 0,5 g des Terpennitrosochlorids hinzu. Nach beendeter Reaktion bewirkte ein kleiner Zusatz von Wasser die Bildung von Krystallen, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Aether den Schmp. 124° zeigten.

0,1016 g Substanz gaben 8,6 ccm N (t 11°, B 766).

Berechnet:	Gefunden:
N 10,29	10,12

Zur weiteren Charakterisierung des gefundenen Terpens stellte ich aus frisch destilliertem Pinen vom spez. Gew. 0,8675 bei 14° und $[\alpha]_D^{14} = +2{,}94$ das Nitrolbenzylamin dar. Es hatte den Schmp. 123—124° und gab mit dem soeben beschriebenen Nitrolbenzylamin keine Schmelzpunktserniedrigung. Beide Präparate sind demnach identisch.

Derivate aus der Fraktion II.

Verhalten gegen Salzsäure.

Wie bei Fraktion I wurde Salzsäure aufgenommen, aber es entstand ein stark verharztes Produkt, das sich nicht reinigen ließ und für die Analyse unbrauchbar war. Es mußte daher von einer solchen Abstand genommen werden.

[1]) Wallach, Ann. d. Chem. 252, S. 114.

Verhalten gegen Brom.

Ich ließ auf 2 g des Terpens so viel Brom unter den Bedingungen, wie sie bei Fraktion I angegeben sind, einwirken, daß auf ein Molekül des Terpens etwas mehr als 4 Atome Brom kamen, wozu 4,9 g Brom erforderlich waren. Nachdem alles Brom eingetragen war, hatte die Flüssigkeit eine ziemlich braune Färbung; aber nach dem langsamen Verdunsten des Lösungsmittels blieb ein kaum gefärbtes, schweres, sehr dickes Oel zurück. Da auch nach längerer Zeit in einer Kältemischung keine Krystallisation eintrat, machte ich eine Brombestimmung nach Carius.

0,3250 g lieferten 0,5309 g AgBr, entsprechend 0,2259 g Br.

Berechnet für $C_{10}H_{16}Br_4$:	Gefunden:
Br 70,2	69,5

Die 4 Atome Brom waren demnach glatt unter Bildung eines Tetrabromids aufgenommen worden.

Das Nitrosylchlorid: $C_{10}H_{16}NOCl$.

Ich mischte gleiche Teile Terpen, Amylnitrit und Eisessig, stellte dieses Gemisch in Eis und fügte hierzu tropfenweise Salzsäure vom spez. Gew. 1,19. Nachdem die anfangs aufgetretene blaue Färbung verschwunden war, bewirkte ein Zusatz von gekühltem Alkohol die Ausscheidung von Krystallen. Dieselben stellten weiße, glänzende Blättchen dar, und hatten nach dem Trocknen den Schmelzpunkt von 102°. Die Ausbeute war nur eine geringe.

Das Nitrolpiperid: $C_{10}H_{16}\begin{matrix}NO\\ <\\ N.C_5H_{10}\end{matrix}$.

0,1 g Nitrosochlorid trug ich allmählich in eine im Wasserbade erwärmte Auflösung von 0,1 g Piperidin in 3 ccm Alkohol ein. Nach eingetretener Lösung entstand beim Eingießen der noch warmen Flüssigkeit in eine Krystallisierschale und Hinzufügung von etwas Wasser, eine krystallinische Ausscheidung der Base. Die Menge war jedoch so gering, daß eine Reinigung durch Umkrystallisieren nicht ausführbar war. Der Schmelzpunkt lag unscharf zwischen 103—106°.

Aus all dem Angeführten, den Eigenschaften der Terpene und deren Derivate geht mit genügender Sicherheit hervor, daß in der Fraktion I d-Pinen enthalten ist, während das Terpen der Fraktion II sich durch sein ganzes Verhalten als l-Limonen charakterisiert.

Darstellungsweise und Eigenschaften des erhaltenen krystallinischen Körpers.

Der aus den höheren Fraktionen krystallisierende Körper bildet nach oft wiederholtem Umkrystallisieren weiße, seidenglänzende Nadeln. Die Ausbeute war nicht groß, jedoch sprachen verschiedene Umstände dafür, daß der wirkliche Gehalt an diesem Körper im Oele ein größerer sein müsse. Es gelang mir denn auch auf einem anderen Wege, denselben Körper in weiterer Menge zu erhalten. Mein Bemühen in dieser Hinsicht war auf die Fraktionen IV und die folgenden gerichtet, da in ihnen Acetylierungsversuche die Gegenwart von Alkoholen erwiesen. — Zunächst wandte ich zur Isolierung dieser vermuteten Alkohole eine Reihe bekannter Methoden an. Aber weder Versuche, eine Chlorcalciumverbindung nach dem Verfahren von Bertram und Gildemeister[1]) zu bekommen, noch den Alkohol an Chloral zu binden, hatten Erfolg. Ebensowenig erhielt ich mit dem von Erdmann und Huth[2]) vorgeschlagenen Diphenylharnstoffchlorid ein Urethan. Ein Versuch, mittelst Phenylisocyanat zu einem Phenylcarbaminsäureester zu gelangen, ergab eine krystallinische Ausscheidung, die sich jedoch nach dem Umkrystallisieren aus Essigäther als Diphenylharnstoff erwies. Auch eine Behandlung der Fraktionen mit Phthalsäureanhydrid, das nach Stephan[3]) mit primären Alkoholen saure Ester bildet, ergab keinen Erfolg.

Nachdem diese Methoden nicht zum Ziele geführt hatten, gelang es mir schließlich, angeregt durch auf ähnlichem Gebiete liegende Arbeiten, die in dem Institut von Professor Thoms zurzeit ausgeführt werden, einen gangbaren Weg zu finden, der zu einem günstigen Resultate führte. — Ich ging aus von den Salzen der Xanthogensäure, die bekanntlich entstehen durch Zusammenwirkung von Schwefelkohlenstoff mit Aetzalkalien in einer Lösung der Alkohole, z. B.:

$$CS_2 + KOH + CH_3OH = CS\begin{matrix}O.CH_3\\SK\end{matrix} + H_2O$$

oder: $$CS_2 + CH_3OK = CS\begin{matrix}O.CH_3\\SK\end{matrix}$$

[1]) Hoffmann u. Gildemeister, äther. Oele 1899, S. 195 und Journ. f. pr. Chem. II., 49 (1894), 189.

[2]) Journ. f. pr. Chem. 56, S. 6 ff. und Journ. f. pr. Chem. (2), 53, 45 (1896) u. Arch. d. Pharm. 1904, S. 175.

[3]) Journ. f. pr. Chem. (2), 60, 248 (1899); Tiemann und Krüger B. 29, 901 (1896) und Heller, Compt. rend. 122, 865 (1896).

Auch Salze der Xanthogensäure, die das Alkyl von hochmolekularen Alkoholen enthalten, sind zwecks Charakterisierung von Alkoholen verschiedentlich dargestellt worden. So berichten Bamberger und Lodter[1]) über das Natriumsalz der Menthyl-Xanthogensäure $C_{10}H_{19}O.CS.SNa$ aus Mentholnatrium und Schwefelkohlenstoff. Ferner hat sich Tschugaeff[2]) eingehend mit diesen Verbindungen beschäftigt, und empfiehlt noch besonders die Herstellung der Menthylester dieser Verbindungen:

$$CS\begin{<}O.C_{10}H_{16}\\S.CH_3\end{}$$

Da es mir aber nicht daran lag, einen bereits aufgefundenen Alkohol durch Auffindung von Derivaten näher zu erforschen, sondern vielmehr erst den Alkohol zu erhalten, benutzte ich die erwähnten Verbindungen zur Rückbildung des Alkohols. Gewöhnlich zersetzen sich die durch Säuren aus deren Salzen gewonnenen Xanthogensäuren schon durch gelindes Erwärmen mit Wasser in CS_2 und R.OH, aber da das bei meinen Versuchen nicht vollständig geschah, wandte ich zur Verseifung Kalilauge an. Die Ausführung geschah in folgender Weise:

Die vereinigten, noch übrig gebliebenen Fraktionen versetzte ich mit metallischem Natrium und erhitzte sie in einem Fraktionskolben im luftverdünnten Raume etwa 12 Stunden lang. Der bei der Reaktion gebildete Wasserstoff wurde hierbei, um etwaige Reduktionen möglichst zu vermeiden, durch Absaugen entfernt. Nach dieser Zeit ging das nicht in Reaktion getretene Oel durch Destillation bei 18 mm Druck als klare, wasserhelle Flüssigkeit über, während aus dem Kolben der Rückstand sich durch Aether leicht herausspülen ließ. Nach Entfernung des nicht angegriffenen Natriums und Abdunsten des Aethers hinterblieb eine dicke, braune Masse, die auf Zusatz von Schwefelkohlenstoff nach 24 Stunden fest wurde. Dieser Körper löste sich klar in Wasser und aus dieser wässerigen Lösung schied sich auf Zusatz von Schwefelsäure eine braune, ölige Flüssigkeit ab, die durch Natronlauge sich wieder löste. Das alkalische Produkt erwärmte ich einige Zeit im Wasserbade, säuerte von neuem mit Schwefelsäure an und unterwarf das abgeschiedene Oel der Destillation mit überhitzten Wasserdämpfen. Das Destillat schüttelte ich nach Zusatz einer reichlichen Menge von Kochsalz mit Aether aus, trocknete diese Aetherlösung mit

[1]) Ber. 32, 213.
[2]) Ber. 32, 3333 u. C. 1904, I., 1347.

Natriumsulfat und verdunstete sie. Hierbei erstarrte der Rückstand zu einer festen krystallinischen Masse, die mit den im Kühler abgesetzten Krystallen vereinigt wurde. Durch Aufstreichen derselben auf eine Tonplatte und mehrfaches Krystallisieren erhielt ich einen aus feinen nadelförmigen Krystallen bestehenden Körper, der sich als identisch mit demjenigen erwies, den ich durch fraktionierte Destillation erhalten hatte.

Der chemische Vorgang ist in folgender Weise zu erklären:

1. $R.OH + Na = NaOR$

2. $R.ONa + CS_2 = CS\begin{<}OR\\SNa\end{>}$

3. $CS\begin{<}OR\\SNa\end{>} + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>\!SO_4 = CS\begin{<}OR\\HS\end{>} + \begin{matrix}H\\Na\end{matrix}\!\!>\!SO_4$

4. $\begin{matrix}CS\begin{<}O\,R\,OH\,Na\\HS\end{>}\\CS\begin{<}HS\\O\,R\,OH\,Na\end{>}\end{matrix} + = 2\,R.OH + CS\begin{<}SH\\SH\end{>} + Na_2S + CO_2$

Die Trithiocarbonsäure zerfällt weiter in Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff:

$$CS\begin{<}SH\\SH\end{>} = CS_2 + H_2S.$$

Aus dem Kolbenrückstand, der von brauner Farbe und harziger Natur war, konnte ich durch direkte Destillation bei 15 mm Druck noch eine weitere Menge von Krystallen erhalten. Durch diese vorstehend beschriebene Darstellungsart des Körpers ist zugleich ein sicherer Beweis dafür erbracht, daß hier ein Alkohol vorliegt.

Die Substanz bildet im reinen Zustande weiße, seidenglänzende Krystallnadeln vom Schmp. 115—116°, die geruch- und geschmacklos sind und bei vorsichtigem Erhitzen unverändert sublimieren. Die Krystalle lösen sich sehr leicht in Aether, Chloroform, Petroleumbenzin, wie überhaupt in fast allen organischen Lösungsmitteln; schwerer sind sie in verdünntem Alkohol, gar nicht in Wasser löslich. Salzsäure wirkt auf den Körper nicht ein, ebensowenig gewöhnliche Salpetersäure und Kali- oder Natronlauge. Kocht man ihn mit alkoholischer Kalilauge einige Zeit und fügt alsdann Wasser hinzu, so fällt er unverändert wieder aus. Schwefelsäure löst ihn mit goldgelber Farbe.

1. 0,1608 g lieferten 0,4441 g CO_2 und 0,1580 g H_2O.
2. 0,1656 g lieferten 0,4581 g CO_2 und 0.1599 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{26}O_2$:	Gefunden: 1.	2.
C 75,6	75,3	75,5
H 10,9	10,9	10,8

Bestimmung der Molekulargröfse.

Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung und der Siedepunktserhöhung im Beckmann'schen Apparate vorgenommen.

1. 0,2394 g in 13,105 g Benzol gelöst, gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,411°.
2. 0,3641 g ergaben eine solche von 0,622°.
3. 0,2829 g ergaben in 11,870 g Benzol gelöst eine Siedepunktserhöhung von 0,250°.
4. 0,3908 g ergaben eine solche von 0,351°.

Ist M das gesuchte Molekulargewicht, K die Konstante des Lösungsmittels, G die gelöste Substanz in Grammen, L das Lösungsmittel in Grammen und Δ die Gefrierpunktserniedrigung in Graden, resp. die Siedepunktserhöhung, dann ist $M = K.\frac{G.1}{L.\Delta}$ und das hieraus berechnete Molekulargewicht

1.	2.	3.	4.
227	228	242	244.

Das berechnete Molekulargewicht für $C_{15}H_{26}O_2$ ist 238, mithin ist die durch die Analyse gefundene Formel sicher gestellt.

Bestimmung des optischen Drehungsvermögens.

1. 0,4086 g in 4,3686 g absolutem Alkohol gelöst, zeigten im 0.2 dcm-Rohr bei 14° eine Drehung von —0,26°. Das spezifische Gewicht der Lösung bei 14° betrug 0,8108. der Prozentgehalt an Substanz 9,35.
2. 0,8272 g zeigten in 25,5620 g Alkohol gelöst im 1 dcm-Rohr bei 14° eine Drehung von —0,49°. Das spezifische Gewicht der Lösung bei 14° war 0,8011 und der Prozentgehalt an Substanz 3,51, daher $[\alpha]_D$ für 1. —17,15°, 2. —17,47°.

Versuch, Salzsäure anzulagern.

Eine Lösung des Körpers in wasserfreiem Aether wurde unter Kühlung mit getrockneter Salzsäure gesättigt und das Produkt 24 Stunden lang in eine Kältemischung gestellt. Nach dem Abdunsten des Aethers, wobei reichliche Mengen Salzsäuredämpfe

entwichen, hinterblieben nadelförmige Krystalle, die sich nach dem Umkrystallisieren als die ursprüngliche Substanz vom Schmp. 116° erwiesen.

Versuch, Brom anzulagern.

Zu einer Lösung der Substanz in Eisessig fügte ich aus einer Bürette soviel einer 10%igen Bromlösung hinzu, daß auf ein Molekül der Substanz genau 2 Atome Brom kamen. Nur die ersten drei Tropfen wurden entfärbt. Als auch nach zwei Tagen die Bromfarbe nicht verschwunden war, setzte ich Wasser hinzu, wobei der Ausgangskörper wieder ausfiel.

Diese Versuche erweisen, daß ungesättigte Atomgruppen in dem Körper nicht vorliegen.

Versuche, durch Acylierung die Anwesenheit von Hydroxylgruppen in dem Körper nachzuweisen.

I. Acetylierung.

Die Veresterung geschah in der üblichen Weise durch zweistündiges Kochen von 0,5 g Substanz, 3 g Essigsäureanhydrid und 0,5 g frisch getrocknetem Natriumacetat. Beim Mischen mit Wasser schied sich zunächst eine ölige Masse ab, die aber bald krystallinisch erstarrte. Durch mehrmalige Krystallisation aus verdünntem Alkohol konnten gut ausgebildete, derbe, rhombische Krystalle vom Schmp. 79° erhalten werden.

1. 0,1979 g lieferten 0,5305 g CO_2 und 0,1812 g H_2O.
2. 0,1368 g lieferten 0,3647 g CO_2 und 0,1206 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{24}\begin{matrix}OH\\O.CH_3.CO\end{matrix}$:		Gefunden: 1.	2.
C	72,8	73,0	72,7
H	10,0	10,2	9,9

Berechnet für $C_{16}H_{24}\begin{matrix}O.CH_3CO\\O.CH_3CO\end{matrix}$:		Gefunden: 1.	2.
C	70,8	73,0	72,7
H	9,3	10,2	9,9

Diese Analysenzahlen sprechen dafür, daß nur ein Acetyl vorhanden ist. Um hierfür einen weiteren Beweis zu erbringen, kochte ich eine gewogene Menge des Esters mit $^n/_2$ alkoholischer Kalilauge und titrierte die unverändert gebliebene Lauge mit $^n/_2$-Schwefelsäure zurück.

0,1382 g gebrauchten 1,1 ccm $^n/_2$ Kalilauge, woraus sich ein Gehalt an Essigsäure von 23,8% berechnet.

Berechnet für		Gefunden:
1 CH_3COO:	2 CH_3CO:	
Essigsäure 21,4	37,3	23,8

Da in den Körper nur eine Acetylgruppe eingetreten ist, nach der Formel aber zwei Sauerstoffatome vorhanden sind, so versuchte ich durch eine andere Acetylierungsmethode eine zweite Hydroxylgruppe nachzuweisen. Ich benutzte zur Veresterung Acetylchlorid, erhielt aber einen Körper von demselben Aussehen und Schmelzpunkt wie beim Acetylieren mittelst Essigsäureanhydrid. Eine Verseifung desselben, in der vorhin erwähnten Weise ausgeführt, lieferte wiederum den Beweis, daß nur ein Atom Wasserstoff durch den Essigsäurerest ersetzt worden war.

0,2198 g verbrauchten 1,4 ccm $^n/_2$ Kalilauge.

Berechnet für $C_{15}H_{25}O.CH_3CO$:	Gefunden:
Essigsäure 21,4	19,1

II. Benzoylierung.

Ich hoffte durch Zusammenschmelzen von äquimolekularen Mengen von Benzoesäureanhydrid und der Substanz ein Benzoylprodukt zu erhalten, aus dem durch Verseifung die Anzahl der eingetretenen Benzoylgruppen hätte bestimmt werden können. Der Versuch schlug jedoch fehl, da es sich zeigte, daß der gebildete Körper sehr zersetzlicher Natur war, und beim Behandeln mit verdünnter Natriumcarbonatlösung und auch durch öfteres Krystallisieren sich zersetzte. Ich kam zu keinem durch einen konstanten Schmelzpunkt sich als rein erweisenden Körper, und es mußte deshalb von einer Analyse Abstand genommen werden.

Da es nicht gelang, den Charakter des zweiten Sauerstoffatoms in Form einer Hydroxylgruppe durch Acylierung nachzuweisen, mußte die Möglichkeit des Vorhandenseins einer Ketongruppe berücksichtigt werden. Versuche mit Hilfe von Hydroxylamin und Phenylhydrazin führten aber zu keinem Resultate; denn es konnte weder ein Oxim, noch ein Hydrazon erhalten werden. — Hiernach ist in Erwägung zu ziehen, daß das zweite Sauerstoffatom des Körpers vielleicht als Brückensauerstoff vorhanden ist. Jedoch bleibt auch die Möglichkeit bestehen, daß eine zweite Hydroxylgruppe in dem Körper vorliegt, die vielleicht infolge sterischer Behinderung nicht acetylierbar ist. Derartige Fälle sind in der Literatur wiederholt bekannt geworden[1]). Sie sind beobachtet

[1]) Weiler, Ber. 32, 1909 (1899) und Paal und Härtel, Ber. 32, 2057 (1899).

beim Resacetophenon, Gallacetophenon, dem p-Oxytriphenylcarbinol[1]) u. a. Nach Beckmann[2]) ist Amylenhydrat:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C.(OH).CH_2.CH_3,$$

und Kampferpinakon:

$$C_9H_{16}>\overset{(OH)}{\overset{|}{C}}\text{———}\overset{(OH)}{\overset{|}{C}}<C_9H_{16}$$

nach Hans Meyer[3]), nach W. Wislicenus[4]) das α-Oxybenzalacetophenon $C_6H_5C(OH) = CH.CO.C_6H_5$, nicht acetylierbar.

Die Frage, welche Bindungsform des zweiten Sauerstoffatoms in der vorliegenden Verbindung $C_{15}H_{26}O_2$ vorliegt, muß eine offene bleiben.

Oxydationsversuche.

Um durch das bei einer Oxydation entstehende Produkt einen Einblick in die Konstitution des Körpers zu erhalten, führte ich Oxydationen mit Chromsäure einerseits, und Permanganat andererseits aus, ohne jedoch zu brauchbaren Resultaten zu gelangen.

Etwas besseren Erfolg erzielte ich durch Erwärmen einer Lösung von 0,5 g Substanz und ebensoviel Kaliumpermanganat in 20 g Aceton, das aus der Bisulfitlösung hergestellt war, während einiger Tage bei 45—50°. Wiederum erhielt ich etwa $^2/_3$ der verwendeten Substanz zurück, aber gleichzeitig eine kleine Menge eines deutlich sauer reagierenden Oeles. Die Menge war jedoch so gering, daß eine weitere Bearbeitung desselben nicht möglich war.

Der Körper ist durch Oxydation schwer angreifbar und wird durch etwas energischer wirkende Oxydationsmittel gänzlich zerstört. Weitere Versuche mußten unterbleiben, da die in völliger Reinheit nur in kleinerer Ausbeute erhaltene Substanz Oxydationsversuche in größerer Menge verbot.

Aufarbeitung der höheren Fraktionen.

Es blieben nun noch die Destillate übrig, die nach der Einwirkung von metallischem Natrium aus den höheren Fraktionen erhalten waren. Diese konnten nur noch Kohlenwasserstoffe enthalten, da alle übrigen Körper, wie Säuren, Phenole, Aldehyde,

---

[1]) Bistrzycki und Herbst, Ber. 35, 3133 (1902).

[2]) Ann. 291, 1, 1896.

[3]) M. 18, 402 (1897).

[4]) Ann. 308 (232), 1899.

Estersäuren, Alkohole etc. durch die vorangegangene Arbeitsweise aus dem Oele entfernt worden waren. Die vereinigten Destillate ergaben, nachdem sie nochmals über Natrium destilliert worden waren, bei der Analyse folgendes Resultat:

0,2626 g lieferten 0,8483 g CO_2 und 0,2700 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{24}$:	Gefunden:
C 88,3	88,1
H 11,7	11,5

Diese Flüssigkeit, die 35% des ursprünglichen Oeles ausmachte, besteht der Zusammensetzung, dem Siedepunkte und dem spezifischen Gewichte nach aus Sesquiterpenen.

Durch öfters wiederholte Fraktionierung konnte ich, ohne aber zu konstanten Siedepunkten zu kommen, folgende Fraktionen erhalten:

1. 105—135° bei 30 mm Druck.
2. 135—146° bei 24 mm Druck.
3. 149—153° bei 24 mm Druck.
4. 156—164° bei 24 mm Druck.

Die erste Fraktion bildete den geringsten Teil, während die beiden folgenden, etwa zu gleichen Beträgen, den größten Teil des Destillats ausmachten.

Die physikalischen Konstanten der einzelnen Anteile sind:

1. Spezifisches Gewicht bei 12° = 0,8941. $\alpha_D^{13} = + 1{,}52°$ im 100 mm-Rohr. Spezifische Drehung $[\alpha]_D^{13} = + 1{,}70°$.

2. Spezifisches Gewicht bei 12° = 0,9199. $\alpha_D^{13} = + 6{,}92°$ im 100 mm-Rohr. Spezifische Drehung $[\alpha]_D^{13} = + 7{,}51°$.

3. Spezifisches Gewicht bei 12° = 0,9302. $\alpha_D^{13} = + 7{,}48°$ im 100 mm-Rohr. Spezifische Drehung $[\alpha]_D^{13} = + 8{,}04°$.

4. Spezifisches Gewicht bei 12° = 0,9476. $\alpha_D^{13} = + 13{,}75°$ im 100 mm-Rohr. Spezifische Drehung $[\alpha]_D^{13} = + 14{,}51°$.

Versuch, an die einzelnen Fraktionen Salzsäure anzulagern.

Unter Vermeidung jeglichen Zutritts von Feuchtigkeit leitete ich in die einzelnen, zu gleichen Teilen mit Aether verdünnten Fraktionen durch Schwefelsäure getrocknetes Salzsäuregas bis zur völligen Sättigung ein. Nach der Verflüchtigung des Aethers blieben braune, teilweise verharzte Flüssigkeiten zurück, die, auch längere Zeit hindurch in einer Kältemischung aufbewahrt, keine krystallinischen Ausscheidungen ergaben. Da die Salzsäure beim Einleiten in die Fraktionen recht lebhaft absorbiert wurde, hatten sich nur flüssige Additionsprodukte gebildet.

Versuch, an die Fraktion III Wasser anzulagern.

(Rückbildung eines Alkohols.)

Das Verfahren, durch Erhitzen der Sesquiterpene mit verdünnter Schwefelsäure eine Hydratisierung derselben herbeizuführen, ist von Wallach[1]) mit Erfolg benutzt worden zur Darstellung von Caryophyllenalkohol aus Caryophyllen. Ich verfuhr genau nach dieser Vorschrift, ohne jedoch zu einem krystallisierenden Produkt zu gelangen.

Ergebnisse der Arbeit.

1. Die von Landsberg ausgesprochene Vermutung, daß das Möhrenöl Pinen enthält, konnte experimentell erwiesen werden.

2. Die Annahme Landsberg's, daß ein cineolartiger Körper in dem Möhrenöl vorkommt, wurde nicht bestätigt. Auch konnte Cineol selbst in dem Oele nicht aufgefunden werden.

3. Die saure Reaktion des Oeles ist bedingt durch die Anwesenheit von 0,84% freier Säure, und zwar sind vorhanden:

Isobuttersäure $C_4H_8O_2$ = 0,04%.
Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$ = 0,80%.

4. In geringer Menge scheint ein aldehydartiger Körper in dem Oele vorzukommen. Es war jedoch mit Rücksicht auf die geringe Menge des erhaltenen Produktes nicht möglich, es zu charakterisieren.

5. Der Gehalt des Oeles an Estern beträgt 7—9%. Als veresterte Säure wurde Essigsäure nachgewiesen. Die gleichzeitig aufgefundene Ameisensäure konnte sich möglicherweise durch die vorangegangene chemische Behandlung des Oeles gebildet haben.

6. Die in dem Möhrenöle durch die physikalischen Konstanten und durch hergestellte Derivate charakterisierten Terpene erwiesen sich als d-Pinen und l-Limonen. Sie sind in einer Menge von 14% im Oele enthalten.

7. Durch Fraktionieren im luftverdünnten Raume konnte aus den höher siedenden Anteilen des Oeles ein bisher unbekannter in seidenglänzenden Nadeln krystallisierender Körper erhalten werden. Er hat den Schmp. 115—116° und besitzt die Zusammensetzung $C_{15}H_{26}O_2$. Ich nenne den Körper wegen seines Alkoholcharakters Daucol. — Wenngleich durch Acylierung nur eine Hydroxylgruppe nachgewiesen wurde, so muß es doch als sehr wahrscheinlich gelten, daß in demselben ein zweiwertiger Sesquiterpenalkohol vorliegt.

[1]) Liebig's Ann. 271, 288.

8. Es wurde ein Weg gefunden, das Daucol in besserer Ausbeute zu erhalten, indem der Alkohol zunächst in das Natriumsalz der Xanthogensäure übergeführt, und aus der in Freiheit gesetzten Xanthogensäure der Alkohol regeneriert wurde, ein Verfahren, das aller Wahrscheinlichkeit nach auch auf die Abscheidung von Alkoholen aus anderen ätherischen Oelen mit Erfolg ausgedehnt werden kann.

9. Ein großer Teil des Oeles sind Sesquiterpene, charakterisiert durch das hohe spezifische Gewicht, den hohen Siedepunkt und die prozentische Zusammensetzung. Sie besitzen die Eigenschaft flüssige Salzsäureanlagerungsprodukte zu bilden; jedoch war es nicht möglich Wasser anzulagern, wie es beim Caryophyllen der Fall ist. Es konnten bei 24 mm Druck hauptsächlich drei Fraktionen aus ihnen herausgearbeitet werden, die bei 24 mm Druck zwischen 135—146°, 149—153° und 156—164° siedeten. Der Versuch, in dem Sesquiterpengemisch Cadinen festzustellen, schlug fehl. Eine sonstige Charakterisierung der Sesquiterpene mußte mit Rücksicht auf das bisher nahezu vollständige Fehlen geeigneter Methoden hierfür als aussichtslos aufgegeben werden.

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Bern.

Zur Kenntnis des Aloë-Emodins.

Von O. A. Oesterle und G. Riat.

(Eingegangen den 18. VII. 1909.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns gezeigt[1]), daß die Aloëtinsäure, welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf Aloin gewonnen wird, durch Reduktion, Diazotieren und Verkochen mit Alkohol in Aloë-Emodin übergeführt werden kann. Dieses Verhalten der Aloëtinsäure berechtigt zu dem Schlusse, daß sie nicht, wie früher angenommen wurde, die Zusammensetzung eines Tetranitroanthrachinons besitzt, sondern daß sie als nitriertes Aloë-Emodin aufzufassen ist.

Das Aloë-Emodin selbst wurde bis jetzt als Trioxymethylanthrachinon betrachtet, da es drei Säurereste zu binden vermag und bei der Destillation mit Zinkstaub Methylanthracen (wahr-

[1]) Oesterle, Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1906, 509.

scheinlich α-Methylanthracen) liefert. Durch Oxydation mit Chromsäure geht Aloë-Emodin über in Rheïn[1]), einen Körper, über dessen Zusammensetzung die Ansichten bis jetzt noch geteilt waren, aus dem aber bei der Destillation mit Zinkstaub nicht mehr Methylanthracen, sondern Anthracen entsteht[2]). Daraus muß geschlossen werden, daß die Oxydation jedenfalls an der Seitenkette des Aloë-Emodins eingreift; die Frage, ob gleichzeitig eine Hydroxylierung des Kernes stattfindet, ist bis vor kurzem unentschieden geblieben.

Wir haben nun versucht die Aloëtinsäure zu oxydieren, um zu erfahren, in welcher Weise Chromsäure auf nitriertes Aloë-Emodin einwirkt. Wir erwarteten aus dem Oxydationsprodukt durch Reduktion, Diazotieren und Verkochen mit Alkohol zu Rheïn zu gelangen oder aber ein Trioxyanthrachinon zu erhalten, wenn sich die Oxydation ausschließlich auf die Seitenkette erstreckt. Mit Rücksicht auf kürzlich erschienene Mitteilungen von Robinson und Simonsen[3]) berichten wir über unsere Versuche bevor dieselben völlig abgeschlossen sind.

Zur Darstellung der Aloëtinsäure wurde Aloin mit der $3\frac{1}{2}$ fachen Menge konzentrierter Salpetersäure übergossen und das Gemisch, nach dem Nachlassen der anfänglich sehr heftigen Reaktion, unter Zusatz einer neuen Menge Salpetersäure auf dem Wasserbade eingeengt. Nach dem Erkalten erstarrt der Rückstand krystallinisch; er wird mit Wasser versetzt, zuerst durch Dekantieren und nachher auf der Nutsche ausgewaschen. Von der Abwesenheit bemerkenswerter Mengen von Chrysamminsäure und Pikrinsäure überzeugten wir uns jeweilen dadurch, daß das Nitrierungsprodukt in kalter, verdünnter Kalilauge vollständig löslich war.

Aus Eisessig krystallisiert die Aloëtinsäure anscheinend einheitlich. Bei Anwendung anderer Lösungsmittel, z. B. Aether, konnten wir jedoch beobachten, daß sich neben körnig-krystallinischen Ausscheidungen größere Krystalle bildeten, die durch Auslesen und Schwemmen isoliert werden konnten. Die Analyse dieser Krystalle ergab:

1. 0,2040 Substanz lieferten 19,6 ccm Stickstoff bei 19,5° und 715 mm.

2. 0,2159 Substanz lieferten 20,8 ccm Stickstoff bei 21,5° und 715 mm.

---

[1]) Oesterle, Arch. d. Pharm. 1903, 604.

[2]) Oesterle und Tisza, Arch. d. Pharm. 1908, 432.

[3]) Proceedings of the Chem. Soc. 1909, Vol. 26, S. 76; Vol. 95, S. 1085.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{15}H_7O_5(NO_2)_3$:
N	10,29	10,22	10,37%

Die körnig-krystallinische Ausscheidung gab folgende Zahlen:

1. 0,1901 Substanz lieferten 16,8 ccm Stickstoff bei 28° und 715 mm.

2. 0,2018 Substanz lieferten 18,4 ccm Stickstoff bei 28° und 712 mm.

	Gefunden:	
	1.	2.
N	9,05	9,25

Der Stickstoffgehalt des Dinitro-Emodins beträgt 7,77%; die körnig-krystallinische Ausscheidung und somit auch die Aloëtinsäure selbst scheint demnach ein Gemisch von Di- und Trinitro-Aloë-Emodin zu sein. Ohne eine Trennung der beiden Nitroverbindungen vorzunehmen, haben wir die Aloëtinsäure weiter verarbeitet.

Die Oxydation der Aloëtinsäure erfolgte in der Weise, daß die siedende Lösung von einem Teil Aloëtinsäure in der 15—20 fachen Menge Eisessig allmählich mit 1—2 Teilen Chromsäure versetzt wurde. Nach dem Eintragen der Chromsäure wurde das Gemisch noch 1—2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Es scheidet sich während des Erhitzens ein krystallinischer Niederschlag aus, der, im Gegensatz zum Ausgangsmaterial in Wasser schwer löslich ist. Aus Eisessig, in dem es ziemlich schwer löslich ist, krystallisiert das Oxydationsprodukt in Nadeln, welche, ohne einen scharfen Schmelzpunkt zu zeigen, sich bei ca. 320° zersetzen.

Die Reduktion des Oxydationsproduktes, die mit Kaliumsulfhydrat vorgenommen wurde, führte zu einer blauen Verbindung, welche sich in Alkohol, wenn auch schwer, löst. Die alkoholische Lösung scheidet beim Stehen Krystalle aus, Petroläther erzeugt in derselben einen aus feinen blauen Nadeln bestehenden Niederschlag.

Da wir als Ausgangsmaterial rohe Aloëtinsäure, also ein Gemenge von Di- und Trinitro-Aloë-Emodin benutzten, haben wir vorläufig weder bei dem Oxydations-, noch bei dem Reduktionsprodukt die Isolierung einheitlicher Körper versucht, sondern die entstandenen Substanzen direkt weiter verarbeitet.

Das Reduktionsprodukt wurde in Alkohol suspendiert und mit Schwefelsäure versetzt. In das zum Sieden erhitzte Gemisch wurde Natriumnitrit in kleinen Portionen eingetragen bis Jodkaliumstärkekleisterpapier einen Ueberschuß an salpetriger Säure

erkennen ließ. Das Reaktionsgemisch wurde hierauf heiß filtriert und das Filtrat mit Wasser versetzt. Es entsteht dadurch ein braunroter Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen acetyliert wurde. Zur Reinigung des dunkel gefärbten Acetates eignet sich am besten Benzol. Beim Erhitzen mit Benzol bleibt der größte Teil der Verunreinigungen ungelöst, und aus der Benzollösung scheidet sich das Acetat beim Einengen oder durch Zusatz von Petroläther in Form von Krystallen aus. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man es in blaßgelben, gestreckten Blättchen, welche bei 232—234° schmelzen. Durch Erhitzen mit verdünnter Kalilauge wurde das Acetat zerlegt. Das Verseifungsprodukt löst sich leicht in Alkohol und krystallisiert aus alkoholischer Lösung in prachtvoll goldglänzenden, bräunlich gelben Blättchen. Aus Eisessig krystallisiert es dagegen in braungelben, langen, feinen Nadeln. Sowohl Blättchen als Nadeln schmelzen bei 190—191°. Die Analyse ergab aus

0,1007 Substanz 0,2615 CO_2 und 0,0340 H_2O.

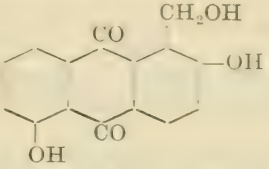
	Gefunden:	$C_{15}H_8O_6$: (Rheïn)	Berechnet für $C_{14}H_8O_5$: (Trioxyanthrachinon)	$C_{14}H_8O_4$: (Dioxyanthrachinon)
C	70,82	63,41	65,63	70,00%
H	3,78	2,81	3,13	3,33%

Durch Oxydation der Aloëtinsäure, Reduktion und Ersatz der Aminogruppen durch Wasserstoff, wurde somit nicht, wie wir erwartet hatten, Rheïn oder ein Trioxyanthrachinon erhalten. Das entstandene Produkt ist zweifellos ein Dioxyanthrachinon, und zwar Chrysazin. Den Schmelzpunkt des Chrysazins fanden Liebermann und Giesel[1]) bei 191°, denjenigen des Acetats bei 227—230°, später[2]) bei 227—232°. Auch nach den Angaben von Schrobsdorf[3]) liegt der Schmelzpunkt des Diacetylchrysazins bei 227—232°. Mit diesen Schmelzpunkten stimmen die gefundenen gut überein. Zur weiteren Bestätigung stellten wir auch das Kaliumsalz dar; es entspricht in seinen Eigenschaften dem von Wölbling[4]) beschriebenen, in schönen Nadeln krystallisierenden Chrysazinkalium.

Zieht man nun in Betracht, daß die Aloëtinsäure als Nitro-Emodin aufzufassen ist, und daß das Aloë-Emodin als Trioxymethylanthrachinon betrachtet wird, so ist es bemerkenswert,

[1]) Liebig's Annalen **183** (1876), 184.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **12** (1879), 186.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **35** (1902), 2930.
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **36** (1903), 2941.

daß die geschilderten Operationen zu einer um eine Hydroxylgruppe ärmeren Verbindung führen. Eine Erklärung dieser Tatsache gibt die Annahme, daß im Aloë-Emodin nicht alle drei Hydroxylgruppen am Kerne haften, sondern daß eine derselben in der Seitenkette steht. Diese Auffassung, zu der sie auf ganz anderem Wege gelangt sind, vertreten Robinson und Simonsen in den eingangs erwähnten Publikationen. Sie erteilen dem Aloë-Emodin die Formel



Die Ansicht von Robinson und Simonsen ist durch unsere Versuche bestätigt worden, zugleich ergibt sich aus denselben die Stellung der Hydroxylgruppen. Sie erklären außerdem die von früheren Autoren aufgefundene Tatsache, daß die Aloëtinsäure durch weitere Behandlung mit Salpetersäure in Chrysamminsäure, die ja mit Tetranitrochrysazin identisch ist, übergeht. Die Salpetersäure wirkt in diesem Falle nitrierend, oxydiert aber gleichzeitig die —CH_2OH-Gruppe.

Es ist selbstverständlich, daß wir im Begriffe sind die beschriebenen Reaktionen, vom Aloë-Emodin selbst ausgehend, zu wiederholen. Diese Arbeit wird aber durch die Beschaffung der notwendigen Menge von Ausgangsmaterial sehr erschwert und beansprucht längere Zeit.

Nach Robinson und Simonsen wird bei der Ueberführung des Aloë-Emodins in Rheïn durch Chromsäure nur die Seitenkette zu Carboxyl oxydiert. Wenn nun aus unseren Versuchen abzuleiten ist, daß im Aloë-Emodin die Kernhydroxyle dieselbe Stellung einnehmen, wie im Chrysazin, so ergibt sich für das Rheïn die Konstitution einer Chrysazincarbonsäure.

Als Zwischenstufe zwischen Rheïn als Carbonsäure und Aloë-Emodin als Alkohol betrachten Robinson und Simonsen das Alochrysin, dem sie Aldehydcharakter zuschreiben. Diese Annahme ist jedenfalls unrichtig, da der eine von uns gezeigt hat, daß das als Alochrysin bezeichnete Oxydationsprodukt des Aloins ein Gemisch von Aloë-Emodin und Rheïn darstellt, die sich als Acetate leicht voneinander trennen lassen.

Ueber Aloin und Rheïn werden wir demnächst weitere Mitteilungen machen.

Mitteilung aus dem Institut für Pharmazie
und Nahrungsmittelchemie der Universität Jena.

Ueber Extractum Tanaceti.

Von Hermann Matthes und Hermann Serger.

(Eingegangen den 22. VII. 1909.)

In neuerer Zeit ist wiederholt darauf hingewiesen worden, daß die Methoden zur Wertbestimmung der Extrakte nicht ausreichend sind.

Die Beurteilung der Extrakte ist zurzeit deshalb nur unvollkommen und unsicher, weil von den meisten Extrakten viele Inhaltsstoffe garnicht bekannt sind. Auch bei den bekannten Stoffen ist das Mengenverhältnis, in dem sie zueinander stehen, fast garnicht erforscht worden. Deshalb wird es eine wichtige Aufgabe sein, die Einzelbestandteile der Extrakte, besonders auch der indifferenten, zu untersuchen, sodaß auf Grund dieses Materials eine ausreichende Beurteilung ermöglicht wird. H. Thoms schlug die Bestimmung des Säure- und Gerbstoffgehaltes, sowie eine Kaliumpermanganatzahl vor. Es müssen jedoch auch noch andere Stoffe berücksichtigt werden, insbesondere die Fettstoffe, die Harze und die unverseifbaren Anteile.

Zunächst untersuchten wir Extractum Tanaceti, wollen jedoch auch noch andere Pflanzenextrakte eingehend prüfen.

Aus Rainfarnblüten wurde auf folgende Weise ein trockenes Extrakt dargestellt:

1000 g des gepulverten Materials wurden mit 5000 g Spiritus von 60% übergossen und nach sechs Tagen abgepreßt. Der Preßrückstand wurde wiederum mit 5000 g verdünntem Spiritus übergossen und nach drei Tagen abgepreßt. Die vereinigten Flüssigkeiten wurden nach acht Tagen filtriert und auf dem Dampfbade zur Trockne verdampft. Das Extrakt war eine dunkelbraune, kompakte, etwas hygroskopische Masse. In Wasser und absolutem Alkohol war es nur teilweise löslich, in verdünnter Natronlauge dagegen leicht und mit tief gelbbrauner Farbe.

Größere Mengen des Extraktes wurden unter Zugrundelegung obiger Vorschrift von E. Merck-Darmstadt dargestellt. Das Produkt hatte die Eigenschaften des selbsthergestellten, nur war es blasig, voluminöser, da es im Vakuum eingedunstet war.

1000 g Tanacetumextrakt wurden mit 3000 g Wasser übergossen und nach drei Tagen vom Ungelösten abfiltriert. Der auf dem Filter zurückgebliebene in kaltem Wasser unlösliche Teil wurde mit viel Wasser gut ausgewaschen und auf dem Wasserbade zu einer festen Masse zusammengeschmolzen. Die wässerige Extraktlösung wurde fünfmal mit je 1000 ccm Aether ausgeschüttelt; nach dem Abtreiben des Aethers hinterblieb eine braune, fast trockene, äußerst bitter schmeckende Masse.

Harze.

Der in Wasser unlösliche Teil des Tanacetumextraktes bildete eine zerreibliche, etwas fettige Masse, das Rohharz. 50 g dieses Rohharzes wurden mit dreimal je 500 ccm absolutem Alkohol eine Stunde lang am Rückflußkühler ausgekocht; es blieb im Kolben eine hellgelbe, nach dem Trocknen zu Pulver zerfallende Masse zurück, das Harzpulver. Die vereinigten alkoholischen Auszüge wurden abgedunstet, es hinterblieb eine braungrüne schmierige Masse. Dieses alkohollösliche Harzgemisch wurde dreimal mit 250 ccm Aether ausgeschüttelt; ein Teil löste sich im Aether mit tief dunkelgrüner Farbe. Nach dem Abdestillieren des Aethers blieb das Rohfett zurück. Der in Aether nicht lösliche Teil des Harzgemisches wurde in absolutem Alkohol gelöst und nach dem Verdunsten des Alkohols als trockene, in glänzende Splitter zerbröckelnde Masse, Reinharz, erhalten.

Aus 1000 g Extrakt wurden gewonnen:

	Rohharz	ca. 200 g,
daraus		
	Harzpulver	ca. 60 g
und		
	Alkohollösliches Harzgemisch	ca. 140 g.
	Dieses wurde in	
	Rohfett	50 g
und		
	Reinharz	90 g
zerlegt.		

Das bei der Zerlegung des Extraktes erhaltene Aetherextrakt erwies sich als ein in Wasser mit gelber Farbe sehr schwer lösliches Harz. Die Masse war beim Stehen an der Luft zähflüssig, nach dem Trocknen bei 105° fast fest, von dunkelbrauner Farbe und intensiv bitterem Geschmack.

1000 g Extrakt gaben ca. 25 g dieses Harzes.

Mit den gebräuchlichen Alkaloidreagentien gab die Harzlösung schwache Trübungen.

Die alkalische Lösung des Harzes reduzierte Fehling'sche Lösung.

Durch Inversion wurde die Menge des abgeschiedenen Kupferoxydes nicht vermehrt; es entstanden in beiden Fällen bei Anwendung von je 1 g Harz 280,0 mg CuO.

Konstanten der Harze.

	Säure-Zahl	Ester-Zahl	Verseifungs-Zahl	Jod-Zahl
Rohharz	117,6	72,8	190,4	—
Alkohollösliches Harz	201,6	67,2	268,8	—
Rohfett	252,0	127,2	324,8	102,5
Reinharz	123,2	156,8	280,0	—
Harzpulver	190,4	123,2	313,6	—
Aetherlösliches Harz	258,3	101,1	359,4	124,5

Löslichkeitsverhältnisse des Rohharzes und seiner Bestandteile.

	Kochendes Wasser	Alkohol	Benzol	Natronlauge	Essigsäure
Rohharz	wenig löslich, gelb	teilweise löslich, braungrün	teilweise, grün	braun	kaum, gelblich
Alkohollösliches Harz	teilweise löslich, schwach grün	teilweise, braungrün	teilweise, grün	braungrün	gelbgrün
Rohfett	grünlich	grün	grün	grün	gelbgrün
Reinharz	gelblich	braun	teilweise, gelb	braun	kaum, gelblich
Harzpulver	unlöslich	unlöslich	unlöslich	braun	schwach gelb
Aetherlösliches Harz	gelb	braungelb	—	braun	—

Je 2,5 g ätherlösliches Harz, Reinharz und Harzpulver wurden mit 50 g alkoholischer Kalilauge ½ Stunde lang auf dem Drahtnetz erhitzt, der Alkohol zum größten Teil verdunstet und die erhaltene Masse in 100 ccm heißem Wasser gelöst. Die erkaltete Lösung wurde dreimal mit je 100 ccm Aether ausgeschüttelt und nach dem Abdunsten der gewaschenen Aetherauszüge das Unverseifbare der Harze erhalten. Die mit Aether gesättigte Flüssigkeit wurde dann mit genügend verdünnter Schwefelsäure zersetzt.

Es bildeten sich drei Zonen: eine obere ätherische gefärbte Schicht, dann ausgeschiedene wolkige Massen, schließlich eine klare braune Flüssigkeit. Aus der ätherischen Schicht wurden beim Abdunsten die ätherlöslichen Harzsäuren erhalten. Die mittlere wolkige Schicht wurde auf einem Filter gesammelt, gewaschen und in absolutem Alkohol gelöst; die Lösung gab beim Verdunsten die ätherunlöslichen Harzsäuren. Die braune wässerige Schicht wurde mit Soda übersättigt und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst, filtriert, und die auf dem Filter verbleibenden Alkohole mit Wasser gewaschen. Dann wurden sie in Alkohol gelöst und der Alkohol abgedunstet; es hinterblieben die Harzalkohole.

Es wurden erhalten aus:

	Unverseifbares	Aetherlösliche Säuren
Aetherlöslichem Harz	14,52%	45,92%
Reinharz	3,52%	8,29%
Harzpulver	0,71%	2,00%

Die in Aether unlöslichen tief schwarzen Harzsäuren waren in allen Lösungsmitteln außer Alkohol unlöslich.

Die Harzalkohole waren trocken, zerreiblich und von brauner Farbe.

Zur Charakterisierung der unverseifbaren Anteile der Harze und der in Aether löslichen Harzsäuren wurden die Phytosterinreaktionen herangezogen und in der von Tschirch und seinen Mitarbeitern*) angegebenen Weise ausgeführt. (S. Tabelle S. 422.)

Fett.

Das Rohfett war zähflüssig. Beim Ausstreichen auf eine Glasplatte in dünner Schicht zeigte es nach vier Wochen deutliche Neigung zum Trocknen.

Säurezahl	252,0
Esterzahl	127,2
Verseifungszahl	379,2

Jodzahl nach von Hübl nach 4 Stunden 85,4, nach 18 Stunden 102,5.

Da das Fett Neigung zum Trocknen hatte, so ist nur die Jodzahl bei 18 Stunden Einwirkungsdauer zu berücksichtigen.

Auffallend war die intensiv grüne Farbe des Fettes. In saurer Lösung war der Farbstoff leicht ätherlöslich. Aus der alkalischen

*) Burkhardt, „Ueber einige seltenere Sekrete". Dissertation Bern, 1907.

	Liebermann	Salkowski	Hesse	Tschugaeff	Hirschsohn
Unverseifbares					
des ätherlöslichen Harzes .	gelb grüne Fluorescenz	grau	$CHCl_3$: gelb H_2SO_4: rot	Färbung: kirschrot Fluorescenz: grünlich	gelb, rotbraun, violett
des Reinharzes	gelb, rötlich, grün grüne Fluorescenz	violett	$CHCl_3$: gelb, rot H_2SO_4: braun	Färbung: gelb Fluorescenz: —	gelb, grünbraun, grün
des Harzpulvers	gelb, rötlich, grünlich grüne Fluorescenz	graugrün	$CHCl_3$: braunrot H_2SO_4: braungelb	Färbung: gelb Fluorescenz: —	gelb, braun, braungrün
Aetherlösliche Säuren					
des ätherlöslichen Harzes .	gelb, braun, rot grüne Fluorescenz	grün	$CHCl_3$: gelb H_2SO_4: braun	Färbung: grüngelb Fluorescenz: blau	gelbgrün, grün
des Reinharzes	gelb, braun grüne Fluorescenz	grüngrau	$CHCl_3$: gelb H_2SO_4: braun	Färbung: gelb Fluorescenz: blau	gelbgrün, grün
des Harzpulvers	gelb grüne Fluorescenz	violett	$CHCl_3$: gelb H_2SO_4: braun	Färbung: gelb Fluorescenz: blau	gelbgrün, braun
Phytosterin	rot, violett, blau grün grüne Fluorescenz	rotviolett	$CHCl_3$: kirschrot H_2SO_4: braun	Färbung: rosarot Fluorescenz: grünlich	grün, braunrot

Die Reaktionen des Phytosterins sind der leichteren Uebersicht wegen beigefügt.

Lösung geht er nicht in Aether. Eine Lösung des Rohfettes in Benzol war bei durchfallendem Lichte grün, bei auffallendem rot. Diese Erscheinungen weisen darauf hin, daß Chlorophyll vorliegt. Die Identifizierung des Farbstoffes als Chlorophyll wurde auf spektroskopischem Wege ausgeführt.

Um zunächst auf Harzsäuren zu prüfen, welche bei der Darstellung des Rohfettes mit in dieses hineingegangen sein konnten, wurde das Verfahren von Glading und Twitschell*) angewendet.

Es wurden 0,72% Harzsäuren ermittelt, eine Menge, die unberücksichtigt bleiben kann.

Glyzerin wurde in dem Tanacetumrohfett mit Sicherheit nachgewiesen.

Die flüchtigen, in Wasser unlöslichen und die in Wasser löslichen Fettsäuren wurden nach dem kombinierten Verfahren von Reichert-Meißl und Polenske bestimmt.

Reichert-Meißl-Zahl . . . . . 5,39.
Polenske-Zahl . . . . . 0,74.

Zur Zerlegung des Fettes in Fettsäuren und unverseifbare Anteile wurde folgende Methode als brauchbar befunden.

Das Rohfett wurde mit alkoholischer Kalilauge (20 g KOH auf 100 ccm 70%igem Alkohol nach Bömer) durch Kochen über freier Flamme verseift, der Alkohol verdunstet und die Seife in 500 ccm warmem Wasser gelöst. Die erhaltene Flüssigkeit wurde ca. sechsmal mit je 500 ccm Aether, also insgesamt 3000 ccm, ausgeschüttelt und der gelbgefärbte Aether abdestilliert; es blieb eine gelbe aromatisch riechende Masse, das Unverseifbare, zurück.

Die grüne Seifenlösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die freigewordenen Fettsäuren mit dreimal je 500 ccm Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Aethers hinterblieben die Fettsäuren als tief grüne, schmierige Masse.

32 g der grüngefärbten freien Fettsäuren konnten nach mehreren vergeblichen Versuchen durch 12 stündiges Kochen ihrer Lösung in Methylalkohol mit einer Mischung aus Knochenkohle und Infusorienerde vom Chlorophyll befreit werden. Die heiß filtrierte dunkelbraune Lösung wurde abgedampft. Der Rückstand wurde nach Lewkowitsch mit bis 70° siedendem Petroläther ausgezogen. Hierbei lösen sich nur die Fettsäuren, während Oxyprodukte und Harze ungelöst bleiben. Die Lösung der Fett-

*) Dieterich, Analyse der Harze, 1900, S. 34.

säuren hinterließ nach dem Abtreiben des Petroläthers im Kohlensäurestrom eine schwach gelbgrün gefärbte weiche Masse. Aus 32 g Rohfettsäuren wurden 18,5 g gereinigte Fettsäuren erhalten. Sie zeigten den Schmelzpunkt 50°.

Die Jodzahl nach von Hübl war 96,6.

Die Acetylzahl nach Benedikt-Ulzer betrug 66,5.

Die Trennung der Fettsäuren wurde zuerst nach der Bleisalz-Aethermethode[1]) durchzuführen versucht. Der Teil der Fettsäuren, deren Bleisalz in Aether löslich ist, und der als ungesättigter Anteil angesprochen werden muß, hatte die mittlere Jodzahl nach von Hübl 106,2, jedoch besaß der „gesättigte" Teil noch die Jodzahl 60,8. Es ist also ersichtlich, daß die trotz häufig ausgesprochener Bedenken immer noch angewendete Bleisalz-Aethermethode zum mindesten für quantitative Bestimmungen völlig unbrauchbar ist.

Ferner wurde die von Bremer[2]) empfohlene Zinksalz-Aethermethode angewendet. Die Jodzahl nach von Hübl des ungesättigten Anteiles war 110,6, die des gesättigten 40,4.

Auch nach der Zinksalz-Aethermethode von Bremer ist also der gesättigte Anteil vom ungesättigten nur ungenügend zu befreien.

Als dritte Methode wurde die Bleisalz-Benzolmethode von Farnsteiner[3]) angewendet.

Die Trennung der Fettsäuren nach der Methode von Farnsteiner gab im Gegensatz zu den anderen Methoden ganz ausgezeichnete Werte.

Die Jodzahl nach von Hübl betrug für den ungesättigten Anteil 119,5, den gesättigten 4,4.

Ein Nachteil der Methode liegt darin, daß sich beim Schütteln des Benzols mit wässeriger Salzsäure im Scheidetrichter leicht die ganze Masse in eine Emulsion verwandelt, welche sich oft erst nach längerer Zeit genügend trennt. Dieselbe Erscheinung wiederholt sich dann beim Waschen des Benzols, sodaß die Trennung eine beträchtliche Zeit in Anspruch nimmt.

Der nach der Methode von Farnsteiner erhaltene ungesättigte Anteil war ein Oel von goldgelber Farbe, der gesättigte ein fester weißer Körper vom Schmp. 50°.

---

[1]) Lewkowitsch, Analyse der Fette 1905, S. 380.

[2]) Forschungsberichte über Lebensmittel, IV. Jahrg., 1897. S. 6.

[3]) Ztschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel, 1898, S. 390

Die flüssigen Fettsäuren wurden zu ihrer Trennung der Destillation im Vakuum unterworfen[1]). Folgende Fraktionen wurden erhalten:

180—225°, 225—235° und 235—240° bei 18 mm Druck.

Fraktion 180—225° war von brauner Farbe und erstarrte bei 8—10°. Die Jodzahl nach von Hübl betrug 117,7, der Brechungsindex n_D 1,4703 bei 20°.

0,1654 g Substanz gaben 0,4577 g CO_2 und 0,1676 g H_2O.
Gefunden: 75,45% C und 11,24% H.

Fraktion 225—235° war von gelber Farbe und zeigte bei + 10° Neigung zum Erstarren. — Die Jodzahl nach von Hübl betrug 139,2, der Brechungsindex n_D 1,4740 bei 20°.

0,1463 g Substanz gaben 0,4100 g CO_2 und 0,1484 g H_2O.
Gefunden: 76,42% C und 11,28% H.

Fraktion 235—240° war von gelber Farbe und blieb auch bei + 8° noch flüssig. — Die Jodzahl nach von Hübl betrug 105,9, der Brechungsindex n_D 1,4691 bei 20°.

0,2913 g Substanz gaben 0,8086 g CO_2 und 0,2954 g H_2O.
Gefunden: 75,86% C und 11,26% H.

Es wurde versucht, Oelsäure wenigstens als Bestandteil der Säuren nachzuweisen.

Farnsteiner hat einen komplizierten Apparat angegeben[2]), der eine möglichst vollständige Ueberführung von Oelsäure in Elaidinsäure durch ein gemessenes Quantum Stickstoffdioxyd ermöglicht. Der nachstehend beschriebene einfachere Apparat bewährte sich recht gut.

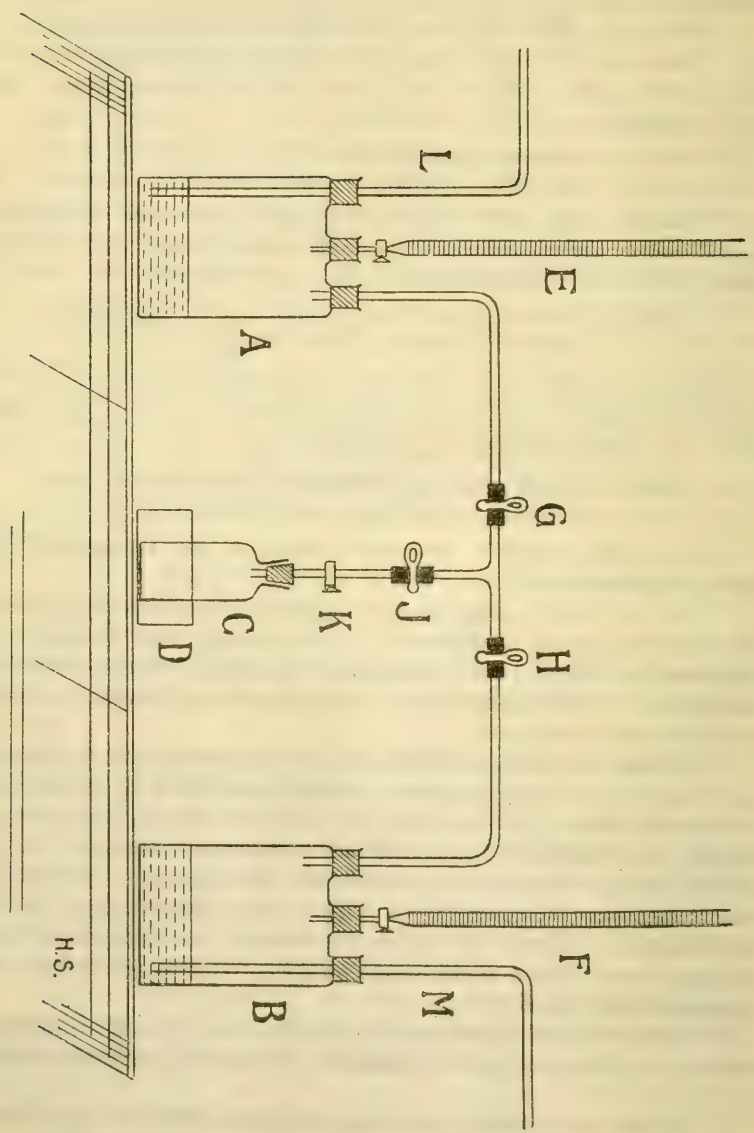
In dem Gasometer *A* befindet sich Stickstoffoxyd, dargestellt aus Kupfer- und Salpetersäure, in dem Gasometer *B* Sauerstoff. *C* ist eine Flasche, in der sich die gewogene Menge Oelsäure befindet; die Flasche ist an der Wasserluftpumpe evakuiert. *D* ist ein Gefäß mit Wasser von bestimmter Temperatur. *E* und *F* sind graduierte Büretten, *G*, *H* und *I* sind Quetschhähne, *K* ist ein Glashahn. *L* und *M* dienen zur Füllung der Gasometer und werden durch kleine Korke verschlossen. Die Handhabung des Apparates ist folgende:

In die Flasche *C* gibt man 1 g der Oelsäure oder der Substanz, welche mit Stickstoffdioxyd behandelt werden soll, setzt die Röhre

---

[1]) Krafft, Ber. d. d. chem. Gesellsch. 1889, S. 816; 1896, S. 1316.

[2]) Ztschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel, 1899, S. 1.


L
E
A
G
J
K
C
D
H
F
B
M
H.S.

mit dem Glashahn *K* (beide möglichst englumig) vermittels eines Gummistopfens fest auf die Flasche und pumpt die Luft mit der Wasserluftpumpe aus. Der Hahn wird geschlossen und die Flasche durch ein Schlauchstück mit dem Quetschhahn *I* an die Apparatur der Gasometer angeschlossen. Durch das Wasser in *D* von 20° wird die Flasche auf die für den Versuch günstigste Temperatur gebracht. Nun füllt man in die Büretten *E* und *F* Wasser und öffnet die Hähne; *G* und *H* sind geschlossen, ebenso die Röhren *L* und *M*. Die Flüssigkeit in den Büretten stellt sich auf einen gewissen Punkt ein. Nun öffnet man *G* und *I* und saugt durch sehr vorsichtiges Oeffnen von *K* Stickstoffoxyd aus *A* in *C*; die Menge des abgesaugten Gases ist durch die Höhendifferenz der Bürettenflüssigkeit festzustellen. Hat man genügend Gas, also 20—25 ccm eingesaugt, so schließt man *G*, öffnet *H* und saugt die der angewendeten Menge Stickstoffoxyd äquimolekulare Menge Sauerstoff aus *B* in *C*. Die übergesaugte Menge ist an Bürette *F* abzulesen. Während der Zuführung von Sauerstoff wird die Flasche *C* öfter umgeschwenkt, so daß die Oelsäure in dünner Schicht an der Wandung haftet. Nach Beendigung der Reaktion schließt man *H*, *I* und *K* und überläßt einige Stunden sich selbst. Dann nimmt man die Flasche von der Gasometerapparatur ab und läßt Luft eintreten.

Aus technischer Oelsäure wurde mit der beschriebenen Apparatur eine Elaidinsäure vom Schmelzpunkt unscharf 42° erhalten.

Bei Anwendung von je 1 g der Fraktionen aus dem ungesättigten Anteil des Tanacetumfettes gelang es nicht Elaidinsäure einwandfrei zu erhalten. Es entstand in allen Fällen eine gelbbraune Masse, deren Schmelzpunkt bei 35° lag. Krystallisationsversuche gelangen nicht, ebenso war der Versuch, ein krystallisierbares Bleisalz zu erhalten, negativ.

Ein weiterer Versuch, die einzelnen Fraktionen zu identifizieren, wurde durch Darstellung der Bromadditionsprodukte[1]) gemacht.

Bei der Bromierung nach Hehner-Mitschell[2]) gab die Fraktion vom Sdp. 180—225° etwas, die Fraktion vom Sdp. 225—235° ziemlich viel, die Fraktion vom Sdp. 235—240° nur Spuren einer krystallinischen Ausscheidung. Es konnte wegen

---

[1]) Farnsteiner, Ztschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel, 1899.

[2]) Lewkowitsch, Analyse der Fette 1905, S. 398.

der geringen Mengen nur das Bromid der Fraktion vom Sdp. 225 bis 235° abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert werden. Die Krystalle waren rein weiß, Schmp. 165°. Es handelt sich jedenfalls um ein durch Tetrabromid verunreinigtes Hexabromid.

Die Fraktion vom Sdp. 225—235° enthielt sonach Spuren Linolensäure, event. auch Linolsäure.

Durch die Untersuchung ist erwiesen, daß in dem Fett von Tanacetum vulgare Oelsäure höchstens in geringer Menge vorkommt, daß geringe Mengen von Linolsäure und Linolensäure vorhanden sind, daß aber die Hauptmenge der Fraktionen aus einer mit der von Langer[1]) isolierten Lykopodiumölsäure identischen Säure besteht. Fraktion vom Sdp. 235—240° war nahezu rein; sie wurde Tanacetumölsäure genannt.

Die Trennung der gesättigten Fettsäuren wurde nach der Methode von Pebal[2]) unter Verwendung von Zinksalz ausgeführt.

Durch Vereinigung der Säuren mit gleichem Schmelzpunkt und Krystallisieren aus Alkohol wurden vier Säuren erhalten: Sdp. 52, 53,6, 56,5 und 70°.

Von den Säuren des Schmelzpunktes 53,6° und 70° wurden Molekulargewichtsbestimmungen durch Analyse der Baryumsalze ausgeführt.

0,3620 g Baryumsalz der Säure vom Sdp. 53,6° gaben 0,1221 g Baryumsulfat. Daraus berechnet sich das Molekulargewicht zu 276.

Daturinsäure, $C_{17}H_{34}O_2$, hat den Schmelzpunkt 54,5° und das Molekulargewicht 270. Höchstwahrscheinlich ist die gefundene Säure mit der Daturinsäure identisch.

0,4221 g Baryumsalz der Säure vom Sdp. 70° gaben 0,1361 g Baryumsulfat. Daraus berechnet sich das Molekulargewicht zu 273.

Stearinsäure hat den Schmelzpunkt 69—70° und das Molekulargewicht 284. Die gefundene Säure muß als Stearinsäure angesprochen werden.

Die quantitative Bestimmung der Stearinsäure wurde nach Hehner und Mitschell[3]) ausgeführt. Für diesen Zweck wurde ein Eistrichter konstruiert[4]). Es wurden 8,96% Stearinsäure gefunden.

Das Gemisch der festen Fettsäuren besteht somit hauptsächlich aus einer mit der Daturinsäure identischen Säure und ca. 9% Stearinsäure.

---

[1]) Arch. d. Pharm. **27**, 241, 289, 625.
[2]) Annalen der Chemie 91, S. 138.
[3]) Analyst 1896, S. 32.
[4]) Pharm. Zentralhalle 1909, S. 641, 642.

Unverseifbare Anteile des Tanacetumfettes.

Die bei der Darstellung der Fettsäuren erhaltenen unverseifbaren Anteile des Fettes wurden nochmals verseift. Nach dem Verdunsten des zur Ausschüttelung benutzten Aethers hinterblieb eine halbfeste, gelb gefärbte Masse, welche den typischen Geruch des Unverseifbaren besaß. Die Phytosterinreaktion nach Hesse trat sehr schön auf. Der Schmelzpunkt betrug 48°, die Jodzahl nach von Hübl 76,3.

2 g des rohen, einmal aus Alkohol krystallisierten Unverseifbaren wurden mit 10 g Essigsäureanhydrid im Einschmelzrohr acetyliert. Die durch Umkrystallisieren aus Alkohol gewonnenen Krystalle hatten den Schmelzpunkt 95°.

1,5 g der getrockneten Krystalle wurden nach Windaus[1]) bromiert, um festzustellen, ob sich darin ein Phytosterin befand, welches ein Tetrabromid bildete. Indessen schied sich aus der ätherischen Lösung nur ein krystallinischer Körper aus, der kein Brom enthielt. Das Produkt hatte den Schmelzpunkt 75°. Wie aus den späteren Untersuchungen hervorgeht, lag Melissylacetat vor.

Das Unverseifbare wurde zur Trennung von den flüssigen Anteilen zunächst aus Methylalkohol und dann mehrmals aus absolutem Alkohol krystallisiert. Dabei schied sich aus dem Alkohol zuerst eine wolkige, später blätterig krystallinisch werdende Masse ab. Das in Methylalkohol leicht lösliche Produkt stellte eine braune Flüssigkeit dar. Sie bildete einen ziemlich beträchtlichen Rückstand gegenüber dem krystallisierbaren Anteile. Die Lösung in Methylalkohol wurde ausfrieren gelassen. Die in geringer Menge abgeschiedenen Krystalle wurden abfiltriert. Nach dem Abdunsten des Methylalkohols wurde der flüssige Rückstand bei 100° getrocknet.

Durch Behandlung mit Methylalkohol gelang es, das Unverseifbare in einen öligen und in einen krystallinischen Anteil zu zerlegen.

Die weißen krystallisierbaren Anteile vom Schmp. 105—119° wurden vereinigt und in sehr viel warmem Alkohol gelöst. Bei sehr langsamer Abkühlung schieden sich jene schon erwähnten wolkenartigen Massen zuerst aus. Durch schnelles Abfiltrieren an der Saugpumpe konnte dieser Körper auf dem Filter als gallertartige Masse gewonnen werden. Das Filtrat wurde auf die Hälfte eingedunstet und das sich beim Erkalten in sehr geringer Menge ausscheidende wolkige Gebilde abermals abfiltriert. Die Lösung

[1]) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 39, 4, 4378.

blieb nun beim weiteren Abdunsten klar und erst bei beträchtlicher Konzentration krystallisierten größere Mengen in Blättchen aus.

Der Körper hatte den Schmelzpunkt 135° und erwies sich als Phytosterin.

Phytosterinreaktionen:

Liebermann: Rot, violett, blaugrün.

Salkowski-Hesse: Chloroform nach einer Stunde tief kirschrot, Schwefelsäure braungelb, grün fluorescierend.

Tschugaeff: Färbung rosarot, Fluorescenz grünlich.

Hirschsohn: Grün, braunrot.

Das gallertartige Produkt wurde beim Eintrocknen gelblich. Es war beim Erwärmen leicht löslich in niedrig siedendem Petroläther und hatte den Schmelzpunkt 87°. Phytosterinreaktionen gab dieser Körper nicht.

0,1252 g Substanz gaben 0,3753 g CO_2 und 0,1485 g H_2O. Melissylalkohol $C_{30}H_{62}O$.

Berechnet: 80,13% C und 13,92% H.
Gefunden: 81,38% C und 13,12% H.

Der braune ölige, nicht krystallisierbare Anteil, wurde der Destillation im Vakuum unterworfen.

Es wurden bei 18 mm Druck drei Fraktionen vom Sdp. 180 bis 200°, 200—208° und 208—300° gewonnen.

Keine der drei Fraktionen zeigte die Hesse'sche Phytosterinreaktion. Die Fraktionen hatten folgende Eigenschaften und Konstanten.

Fraktion vom Sdp. 280—300° war von grünlicher Farbe, leichtflüssig, und hatte den Geruch des rohen Unverseifbaren. — Die Jodzahl nach von Hübl betrug 87,7, der Brechungsindex n_D bei 20° 1,5035. — Eine Lösung 1 : 10 in Benzol drehte den polarisierten Lichtstrahl im 10 cm-Rohr bei 15° + 2,8°, spezifische Drehung = + 28°.

0,1767 g Substanz gaben 0,4251 g CO_2 und 0,1331 g H_2O.
Gefunden: 65,59% C und 8,3% H.

Fraktion vom Sdp. 200—208° war zähflüssig, von goldgelber Farbe, fast geruchlos. — Die Jodzahl nach von Hübl war 59,4, der Brechungsindex n_D bei 20° 1,5053. — Eine Lösung in Benzol 1 : 10 unter den vorher angegebenen Bedingungen drehte den polarisierten Lichtstrahl + 3,3°. Spezifische Drehung = + 33°.

0,1547 g Substanz gaben 0,4992 g CO_2 und 0,1667 g H_2O.
Gefunden: 87,98% C und 11,95% H.

Es handelt sich also hier um einen ungesättigten Kohlenwasserstoff.

Fraktion vom Sdp. 208—300° war von brauner Farbe, bei gewöhnlicher Temperatur fest; der Geruch war brenzlich. — Die Jodzahl nach von Hübl war 73,5, der Brechungsexponent bei 20° 1,5095. — Eine Lösung 1 : 10 in Benzol drehte den polarisierten Lichtstrahl + 9,7°. Spezifische Drehung 97°.

0,1487 g Substanz gaben 0,4305 g CO_2 und 0,1481 g H_2O.
Gefunden: 78,80% C und 11,99% H.

Die Molekularformel der Fraktionen aus der Jodzahl unter Annahme einer doppelten Bindung berechnet, betrug für Fraktion 180—200° = $C_{15}H_{30}O_5$, für Fraktion 200—208° = $C_{25}H_{40}$ und für Fraktion 208—300° = $C_{24}H_{42}O$.

Der unverseifbare Anteil des Tanacetumfettes besteht somit aus:

a) festen Verbindungen:
Phytosterin .... vom Schmp. 135°,
Melissylalkohol vom Schmp. 87°;

b) flüssigen ungesättigten Verbindungen:
sauerstoffhaltige:
Sdp. 180—200° bei 18 mm,
Sdp. 208—300° bei 18 mm;
sauerstofffreie (Kohlenwasserstoff):
Sdp. 200—208° bei 18 mm.

Mitteilung zur Trennung von Mangan und Chrom.

Von F. Falco.

(Eingegangen den 1. VIII. 1909.)

Die quantitative Trennung des Mangans und Chroms mittels Baryumkarbonat ist eine altbewährte Methode, die in der Hand des geübten Analytikers stets zu guten Resultaten führt. Als wesentlicher Mangel haftet ihr an, daß ihre Ausführung eine relativ lange Zeit beansprucht. Auch werden infolge der durch wiederholte Fällungen verursachten Umständlichkeit von Anfängern zuweilen wenig befriedigende Resultate erzielt.

Von den Methoden, die für oben genannte Ersatz zu bieten suchen, kommen in erster Linie zwei in Betracht: Die von Kaßner[1]), der die Trennung mit Natriumperoxyd bewerkstelligt, und die von Dittrich und Hassel[2]), die Ammoniumpersulfat

[1]) Arch. d. Pharm. **232**, 229.
[2]) B. **1903**, 284.

hierzu verwenden. Diese beiden Methoden unterwarf ich einer vergleichenden Untersuchung.

Was die letzte Methode betrifft, so kann ich ihre Brauchbarkeit nur bestätigen. Die erhaltenen Resultate sind bei genauem Einhalten der von den Autoren gegebenen Vorschriften ausgezeichnete.

Zur Ausführung der Trennungen wurden $^{10}/_{n}$ Lösungen von Kaliumdichromat und Kaliumpermanganat verwendet, die vor der Verarbeitung durch Zugabe von gerade genügend schwefliger Säure reduziert wurden.

Nach der Methode von Dittrich und Hassel durchgeführte Trennungen ergaben folgende Resultate[1]):

1. 0,4036 g angew. Substanz 0,0776 g Mn_3O_4 0,1276 g Cr_2O_3.
2. 0,4036 g angew. Substanz 0,0759 g Mn_3O_4 0,1270 g Cr_2O_3.
3. 0,0807 g angew. Substanz 0,0158 g Mn_3O_4 0,0256 g Cr_2O_3.
4. 0,0807 g angew. Substanz 0,0152 g Mn_3O_4 0,0260 g Cr_2O_3[2]).

Das heißt:

Angewandte Substanz	Gehalt an:	Gefunden:	Differenz:
1. 0,4036 g	Mn = 0,0550 g	Mn = 0,05591 g	0,00091 g
	Cr = 0,08685 g	Cr = 0,08734 g	0,00049 g
2. 0,4036 g	Mn = 0,0550 g	Mn = 0,05469 g	0,00031 g
	Cr = 0,08685 g	Cr = 0,08696 g	0,00009 g
3. 0,0807 g	Mn = 0,0110 g	Mn = 0,01138 g	0,00038 g
	Cr = 0,01737 g	Cr = 0,01753 g	0,00016 g
4. 0,0807 g	Mn = 0,0110 g	Mn = 0,01095 g	0,00005 g
	Cr = 0,01737 g	Cr = 0,01780 g	0,00043 g

Zu dem Gang der Analysen selbst ist nur zu bemerken, daß ich aus unbekannten Gründen bei der Fällung mit Ammoniumpersulfat einige Male eine Lösung erhielt, in der der zuerst ausgeschiedene Manganniederschlag äußerst fein suspendiert blieb, so daß die Beendigung der Fällung, d. h. der Uebergang der ursprünglichen Farbe in die rotgelbe des Dichromats selbst nach vielstündigem Erwärmen nicht erkannt werden konnte. Auch betreffs der Natriumperoxydmethode habe ich eingehende Versuche angestellt, deren Ergebnisse ich hier zur Kenntnis bringe.

Kaßner löst Chromalaun und Manganosulfat (mit $5\,H_2O$) auf, setzt Natriumperoxyd in kleinen Portionen zu, erwärmt und läßt den Niederschlag absetzen. Nach mehrmaligem Dekantieren

[1]) Zu Analyse 1 und 2 wurden je 50 ccm, zu Analyse 3 und 4 je 10 ccm der $^{10}/_{n}$ Lösungen verwendet.

[2]) Analysen 1, 2 und 4 wurden von mir selbst, 3 von einem Praktikanten im hiesigen Universitätslaboratorium (Pharmazeut im dritten Semester) ausgeführt.

mit heißem Wasser bringt er den Niederschlag auf das Filter, wäscht mit heißem Wasser „gut" aus, trocknet, glüht und bringt Mangan als Mn_3O_4 zur Wägung. Das Chrom wird in der resultierenden Natriumchromatlösung in bekannter Weise als Oxyd bestimmt.

Mehrere mißglückte Versuche von anderer Seite, die Trennung auf diese Weise durchzuführen, veranlaßten mich, die Scheidung beider Elemente nach Kaßner's Vorschrift zu versuchen. Als Untersuchungsobjekte dienten mir hierzu teils wieder die schon oben erwähnten $^{10}/_{n}$ Lösungen nach vorhergehender Reduktion mit schwefliger Säure, teils Lösungen von Manganammoniumsulfat und Kaliumdichromat von genau bestimmtem Gehalt.

Zunächst versuchte ich mich dem Verfahren von Kaßner vollständig anzuschließen, indem ich nicht nur seine Angaben aufs genaueste befolgte, sondern auch die in seiner Beleganalyse angegebenen Mengenverhältnisse möglichst einhielt. Ich stellte mir also eine Lösung her, die an Mangan- und Chromgehalt der Kaßner's entsprach und behandelte sie genau nach seinen Angaben. Nach diesen soll das dunkel und voluminös ausfallende Mangandioxydhydrat durch öfteres Dekantieren mit heißem Wasser gewaschen werden. Bei dieser Operation beobachtete ich wiederholt, daß der Niederschlag sich fest an die Gefäßwandung hängt, so daß er mechanisch nicht mehr vollständig entfernt werden kann. Die Werte der als Mn_3O_4 zur Wägung gebrachten Niederschläge ergaben ca. 120—130% des vorhandenen Mangangehalts. Die Glühprodukte zeigten beim Auskochen mit Wasser einen erheblichen Gehalt an Chromat, der bei einzelnen Portionen direkt mit $^{10}/_{n}$ Natriumthiosulfatlösung titriert werden konnte. Wiederholtes Glühen und Auskochen ergab noch mehrmals Chromatreaktion im Waschwasser[1]).

Bei den nächsten Versuchen verfuhr ich ebenfalls genau nach Kaßner, löste aber den Niederschlag von Mangandioxydhydrat, nachdem er bis zum Verschwinden der Chromatreaktion ausgekocht und dekantiert worden war, mit warmer schwefeldioxydhaltiger verdünnter Salzsäure und fällte nach dem Vertreiben des Schwefeldioxyds nochmals mit Natriumperoxyd. Durch stete Wiederholung dieses Verfahrens unter jedesmaligem Auskochen des Niederschlags bis zum Verschwinden der Chromatreaktion hoffte ich chromfreies Mangandioxydhydrat zu erhalten. Da ich aber bei allen Versuchen,

[1]) Hierzu möchte ich bemerken, daß sich in der Beleganalyse Kaßner's zwei Rechenfehler finden. Den von Kaßner gefundenen Werten für Cr_2O_3 = 0,1003 g und Mn_3O_4 = 0,074 g entsprechen 100,37% Cr und 100,17% Mn und nicht, wie angegeben, 99,87% Cr und 99,96% Mn.

selbst nach fünf- bis achtmaligem Wiederauflösen und -fällen, immer noch Chromatreaktion, oft sogar direkt gelbgefärbte Filtrate erhielt, gab ich diese Versuche auf. Bei Anwendung von ungefähr 0,05 g Mangan und einer beliebigen Menge Chrom war es unmöglich, auch nur annähernd richtige Resultate zu erhalten.

Ein wesentlich anderes Ergebnis zeigten Versuche, die ich mit Substanzmengen anstellte, deren Gehalt an Mangan minimal war, d. h. nicht über 0,015 g pro Analyse hinausging. Zwar gelingt es auch hier nicht bei Innehaltung der von Kaßner gewählten Bedingungen entsprechende Resultate zu erhalten, da der Manganniederschlag durch Auswaschen nicht von seinem Gehalt an Alkali zu befreien ist. Infolgedessen zeigten die Glühprodukte alle ein viel zu hohes Gewicht und gaben mit Wasser ausgekocht zwar keine Chromreaktion, erwiesen sich aber sehr stark alkalihaltig, selbst wenn das Waschwasser von dem frisch gefällten Niederschlag keine Färbung mehr mit Phenolphthalein gezeigt hatte. Welchen Fehler dieses hartnäckige Zurückhalten des Alkalis bedingt, sieht man aus folgenden Analysen, bei denen Auskochen und Auswaschen der Niederschläge bis zum vollständigen Verschwinden des Alkalis, d. h. über 5—6 Stunden, fortgesetzt worden war.

	Angewandte Substanz	Gefunden Mn_3O_4	Gefunden Mn	Berechnet Mn
1.	0,08073 g	0,0200 g	17,85%	13,62%
2.	0,08073 g	0,0196 g	17,50%	13,62%

Im ersten Falle wurden demnach 130,9, im zweiten 127,2% des vorhandenen Mangans gefunden.

Modifiziert man dagegen die Methode Kaßner's etwas, so lassen sich, wie später angeführte Analysen beweisen, bei geringen Mengen Mangan gute Resultate erzielen.

Zu diesem Zwecke verfuhr ich wie folgt: Die Substanz wurde in einem hohen Becherglase gelöst und Natriumperoxyd in kleinen Portionen zugesetzt. Nach jedesmaligem Zusatz bedeckt man das Gefäß sofort mit einem Uhrglas, um Verluste durch Spritzen zu vermeiden. Der Zusatz von Natriumperoxyd genügt, wenn die durch die braune Mangandioxydhydratausscheidung stark getrübte Flüssigkeit gelbe Färbung zeigt. Hierauf erwärmt man, bis sich der Niederschlag in braunen Flocken abgesetzt hat und die überstehende Flüssigkeit die reingelbe Chromatfarbe aufweist. Man dekantiert vorsichtig, so daß nur geringe Mengen des Niederschlags auf das Filter gelangen, kocht mehrmals mit Wasser bis zum Verschwinden der Chromatreaktion aus und bringt dann aufs Filter, ohne besondere Mühe auf die Loslösung des an der Wandung

haftenden Niederschlags zu verwenden. Das auf dem Filter befindliche Mangandioxydhydrat wird durch Uebergießen mit ungefähr 20% warmer Salzsäure gelöst und in das Becherglas zurückgegeben, wobei auch der am Glase haftende Niederschlag gelöst wird. Hierbei tritt wohl eine teilweise Reduktion des Manganiions zu Mangano-ion ein, während eventuell noch vorhandenes Natriumchromat unverändert bleibt. Nun wird mit Bromwasser bis zur stark braunen Färbung, dann mit Ammoniak im Ueberschuß versetzt und zum Sieden erhitzt. Auch hier ist wegen der reichlichen Entwickelung von Stickstoff die Anwendung eines hohen Becherglases geboten. Nachdem sich das ausgeschiedene Manganomanganit zu Flocken zusammengeballt hat, sammelt man es auf einem Filter und gibt Filtrat nebst Waschwasser wegen der eventuell noch vorhandenen Spuren von Chromation zur Natriumchromatlösung. Den Niederschlag bringt man als Mn_3O_4 zur Wägung.

Wie oben schon bemerkt, eignet sich diese Bestimmungsart nur für Mengen bis zu 0,01 g Mangan; sie ist auch noch bei einem Gehalt von ca. 0,02 g Mn anwendbar, wenn man vor der Fällung mit Brom und Ammoniak nochmals eine solche mit Natriumperoxyd in oben beschriebener Weise einschiebt. Zu diesem Zwecke löst man den Niederschlag mit schwefeldioxydhaltiger warmer Salzsäure, vertreibt das Schwefeldioxyd und neutralisiert die überschüssige Säure vor erneutem Zusatz von Natriumperoxyd. Die Chromfällung nimmt man in gewohnter Weise vor. Nach diesem Verfahren erhielt ich folgende Resultate:

1. 0,08073 g angew. Substanz 0,0156 g Mn_3O_4 0,0245 g Cr_2O_3.
2. 0,08073 g angew. Substanz 0,0153 g Mn_3O_4 0,0253 g Cr_2O_3.
3. 0,08073 g angew. Substanz 0,0157 g Mn_3O_4 0,0248 g Cr_2O_3[1]).
4. 0,29291 g angew. Substanz 0,0230 g Mn_3O_4 0,1272 g Cr_2O_3[2]).
5. 0,30873 g angew. Substanz 0,0307 g Mn_3O_4 —[3]).

Das heißt:

Angewandte Substanz:	Gehalt an:	Gefunden:	Differenz:
1. 0,08073 g	Mn = 0,0110 g	Mn = 0,01124 g	0,00024 g
	Cr = 0,0173 g	Cr = 0,01678 g	0,00052 g
2. 0,08073 g	Mn = 0,0110 g	Mn = 0,01102 g	0,00002 g
	Cr = 0,0173 g	Cr = 0,01732 g	0,00002 g
3. 0,08073 g	Mn = 0,0110 g	Mn = 0,01131 g	0,00031 g
	Cr = 0,0173 g	Cr = 0,01698 g	0,00032 g

[1]) Wurde von einem Praktikanten des hiesigen Universitäts-Laboratorium (Pharmazeut im dritten Semester) ausgeführt.

[2]) Zweimalige Fällung mit Natriumperoxyd.

[3]) Dreimalige Fällung mit Natriumperoxyd.

Angewandte Substanz:	Gehalt an:	Gefunden:	Differenz:
4. 0,29291 g	Mn = 0,0165 g	Mn = 0,01657 g	0,00007 g
	Cr = 0,0868 g	Cr = 0,08709 g	0,00029 g
5. 0.30873 g	Mn = 0,0220 g	Mn = 0,02212 g	0,00012 g
	Cr = 0,0868 g	Cr = — g	— g

Die Ergebnisse meiner Untersuchungen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Kaßner's Methode der Trennung von Mangan und Chrom ist nicht brauchbar. Nach der oben angegebenen Modifikation erhält man jedoch gute Resultate, solange der Mangangehalt gering ist, d. h. die von mir dafür aufgestellten Grenzen nicht überschreitet. In solchem Falle verdient sie wegen ihrer Einfachheit und des geringen Zeitaufwandes den Vorzug vor den beiden anderen genannten, umsomehr, als, wie ich schon betonte, die von Hassel und Dittrich angegebene in einigen Fällen versagte.

Erlangen, Chemisches Universitäts-Laboratorium.

Zur Identität der Helianthsäure mit der Chlorogensäure.

Von Dr. K. Gorter.

(Eingegangen den 11. VIII. 1909.)

Von Ludwig und Kromeyer[1]) ist seinerzeit eine Säure aus den Samen der Sonnenblume isoliert worden, welche sie unter dem Namen Helianthsäure beschrieben haben. Sie zogen zu ihrer Darstellung die von der Schale befreiten, fein zerriebenen Samen mit kochendem, starkem Weingeist aus, konzentrierten den Auszug durch Abdestillieren des Weingeistes im Wasserstoffstrome, fällten den filtrierten Rückstand mit Bleizucker, zerlegten den gewaschenen Niederschlag unter Wasser mittels Schwefelwasserstoff und verdunsteten das Filtrat. Der Rückstand wurde behufs weiterer Reinigung nochmals mit Bleiacetat gefällt und die Säure von neuem mit Schwefelwasserstoff aus dem Bleiniederschlag abgeschieden. Die in dieser Weise erhaltene Säure bildete eine grüngelbe, amorphe, zum gelblichweißen Pulver zerreibliche Masse, welche sich in Wasser leicht, auch in Weingeist, aber nicht in Aether löste. Sie färbte Eisenchlorid schön dunkelgrün, alkalische Flüssig-

[1]) Husemann-Hilger, Pflanzenstoffe Bd. 2, S. 1513. Arch. d. Pharm. (2), Bd. 99, S. 1 und 285.

keiten gelb, reduzierte ammoniakalische Silberlösung, aber nicht alkalische Kupferlösung, fällte Leim und Blutlaugensalz nicht. Von Salpetersäure und von kalter konzentrierter Schwefelsäure wurde sie rot gefärbt. Beim Kochen mit mäßig verdünnter Salzsäure zerfiel sie in gärungsfähigen Zucker und einen violetten Farbstoff. Aus den Analysen berechneten Ludwig und Kromeyer die Formel $C_{14}H_9O_8$ bezw. nach der neuen Schreibweise $C_{14}H_{18}O_8$.

In einer früheren Mitteilung „Ueber die Verbreitung der Chlorogensäure in der Natur“[1]) habe ich schon darauf aufmerksam gemacht, daß auch die Samen von Helianthus die von mir als charakteristisch erkannte Chlorogensäurereaktion zeigen. Ueberdies geht aus der Beschreibung der Eigenschaften der Helianthsäure die große Uebereinstimmung mit Chlorogensäure deutlich hervor. Nur haben Ludwig und Kromeyer die Säure nicht im krystallinischen Zustande erhalten, wodurch sich die geringe Abweichung bei der Analyse erklärt; sie fanden nämlich für ihre Säure Daten, welche der Zusammensetzung $C_{14}H_{18}O_8$ (C 53,5%, H 5,7%) entsprach, während die reine Chlorogensäure der Formel $C_{32}H_{38}O_{19}$ (C 52,90%, H 5,22%) verlangt. Ueberdies fanden Ludwig und Kromeyer, daß ihre Säure mit Salzsäure einen gärungsfähigen Zucker abspaltet, was wohl auf eine Verunreinigung mit etwas Rohrzucker zurückzuführen ist.

Um die Identität der Helianthsäure mit meiner Chlorogensäure ganz sicher darzutun, schien es erwünscht, die Säure nochmals in reinem, krystallisiertem Zustande aus den Samen der Sonnenblume zu isolieren und sie in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften mit der Chlorogensäure zu vergleichen.

Zu diesem Zwecke wurden 2,25 kg entschälte Samen von *Helianthus annuus* mit 70% heißem Alkohol zweimal extrahiert. Die vereinigten Auszüge wurden durch Eindampfen auf dem Wasserbade etwas konzentriert und dann fraktioniert mit Bleiacetatlösung gefällt. Der zweite schön gelb gefärbte Niederschlag wurde an der Pumpe abgesogen, mit etwa 50% Alkohol angerührt, auf dem Wasserbade erwärmt und sodann von neuem abgesogen. Die saure Flüssigkeit, welche durch Zersetzen dieses in Wasser suspendierten Niederschlages mit Schwefelwasserstoff erhalten wurde, wurde auf dem Wasserbade zum dünnen Sirup verdunstet. Nach dem Impfen mit einer Spur Chlorogensäure krystallisierte er alsbald und hatte sich nach 24 stündigem Stehen in einen Krystallbrei umgewandelt. Dieser wurde auf Tonplatten ausgestrichen, um die zwischenhängende Mutterlauge zu entfernen und die in dieser Weise erhaltenen fast

[1]) Arch. d. Pharm. Bd. 247, S. 184.

weißen Krystalle (Ausbeute 7 g) schließlich noch einmal aus Wasser umkrystallisiert. Die so resultierende reine Säure sah ganz wie Chlorogensäure aus und zeigte den Schmelzpunkt 206—207°, während ganz reine, durch das Calciumsalz gereinigte Chlorogensäure bei 208° schmolz. Auch konnte in einer Mischprobe der beiden Substanzen keine Erniedrigung des Schmelzpunktes beobachtet werden. War nach diesen Ergebnissen die Identität beider Körper bereits nicht mehr zweifelhaft, so wurde dies noch durch die Bestimmung der spezifischen Drehung und durch die Darstellung des Kalksalzes und des charakteristischen Acetylderivates näher begründet.

In wässeriger 3%iger Lösung wurde für $[\alpha]_D^{26}$ der Wert —35,6° gefunden, während diese Größe früher für Chlorogensäure zu —33,1° bestimmt wurde.

Mit Calciumacetat wurde ein in schönen Nädelchen krystallisiertes Kalksalz erhalten, das bei der Analyse folgende Daten gab:

883,5 mg verloren bei 100° 121,8 mg Wasser.

Berechnet für $C_{32}H_{36}O_{19}Ca + 6\frac{1}{2} H_2O$:	Gefunden:
13,28	13,78%

761,7 mg des trockenen Salzes gaben bei der Verbrennung 55,6 mg CaO.

Berechnet für $C_{32}H_{36}O_{19}Ca$:	Gefunden:
CaO 7,33	7,30%

Weiter wurde die Säure in derselben Weise acetyliert, wie ich es früher mit der Chlorogensäure ausgeführt habe[1]). Dazu wurde 1 g der Säure in kleinen Portionen in ein Gemisch von 5 ccm Essigsäureanhydrid mit drei Tropfen (75 mg) Schwefelsäure eingetragen. Nach einstündigem Stehen wurde mit Wasser geschüttelt, am folgenden Morgen die krystallinische Fällung auf einem Filter gesammelt, mit Wasser nachgewaschen und erst aus verdünntem Alkohol, dann aus Benzol und zuletzt wieder aus verdünntem Alkohol umgelöst. Es resultierten lange, blendend weiße Nadeln, die den gleichen Schmelzpunkt wie die früher beschriebene Pentacetylhemichlorogensäure aufwiesen und in einer Mischprobe ebenfalls bei der nämlichen Temperatur schmolzen.

Es kann nach obigen Darlegungen somit als erwiesen angesehen werden, daß die sogenannte Helianthsäure von Ludwig und Kromeyer tatsächlich mit der Chlorogensäure aus Kaffee identisch ist, und ist infolgedessen der Name Helianthsäure oder Helianthgerbsäure aus der Literatur zu streichen.

Buitenzorg, den 10. Juli 1909.

---

[1]) Ann. d. Ch., Bd. 359, S. 225.

Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institute der Universität Breslau und dem pharmazeutisch-chemischen Institute der Universität Marburg.

Ueber die Karbonate einiger Schwermetalle.

Von K. Feist[1]).

(Eingegangen den 13. VIII. 1909.)

Bisher ist es fast unmöglich, ein alkalifreies, basisches Zinkkarbonat zu gewinnen. Um den Alkaligehalt möglichst zu vermindern, ist ein sehr umständliches und zeitraubendes Verfahren im Gebrauch. Die Fällung der Zinksalze mit Alkalikarbonat muß in der Siedehitze und in großer Verdünnung vorgenommen werden. Damit ein dichter, besser absetzender Niederschlag entsteht, hat das Auswaschen anfangs ebenfalls in der Siedehitze zu erfolgen. Aber trotzdem erfordert die Operation viel Zeit, Unmengen von Wasser und sehr umfangreiche Apparate. Ganz alkalifrei ist das Präparat indessen nur in den seltensten Fällen. Das vierte Deutsche Arzneibuch gestattet daher im reinen Zinkoxyd, das durch Glühen des basischen Zinkkarbonats gewonnen wird, einen geringen SO_4'' bezw. Cl'-Gehalt.

Es zeigte sich nun, daß man mit Leichtigkeit reines basisches Zinkkarbonat gewinnen kann, wenn man krystallisiertes Zinksulfat und krystallisierte Soda, im gepulverten Zustande und richtigen Verhältnis, innig verreibt und dann erst Wasser zugibt.

Man erhält auf diese Weise einen schweren, dichten Niederschlag, der sich mit Hilfe der Saugpumpe trennen läßt oder, da er gut absetzt, durch Dekantieren rasch ausgewaschen werden kann.

Neben der Darstellung von basischem Zinkkarbonat wurde dieses Verfahren noch bei einer Reihe von anderen Präparaten in Anwendung gebracht.

I. Basisches Zinkkarbonat.

100 g krystallisiertes Zinksulfat[2]) und 120 g krystallisierte Soda werden im fein gepulverten Zustande in einem geräumigen Mörser gemischt. Das anfangs trockene Pulver wird sehr rasch

[1]) Bei der Ausführung der Analysen wurde ich von den Herren stud. pharm. E. Gaidas in Breslau und cand. pharm. W. Schirmer in Marburg unterstützt, wofür ich ihnen bestens danke.

[2]) Die Reindarstellung von Zinksulfat aus den Laugen der Kipp'schen Apparate konnte im Zusammenhange hiermit eine Ver-

unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid feucht und zerfließt schließlich vollständig. Ist die Kohlensäureentwickelung vorüber, so setzt man allmählich unter Umrühren Wasser hinzu, wäscht den Niederschlag mit Hilfe der Saugpumpe oder durch Dekantieren mit kaltem Wasser aus und trocknet ihn.

Das so gewonnene, basische Zinkkarbonat ist von dichter, feinkörniger Beschaffenheit.

Analysen.

1. 1,0144 g verloren bei 100° 0,0065 g. 1,0079 g des getrockneten Karbonates lieferten 0,7366 g Glührückstand = 73,1% Zinkoxyd und 26,9% Glühverlust.

Die CO_2-Bestimmungen wurden im Geißler'schen Apparate ausgeführt.

2. 0,4115 g des getrockneten Karbonates lieferten 0,0766 g CO_2 = 18,6%.

3. 0,4486 g des getrockneten Karbonates lieferten 0,0864 g CO_2 = 19,25%.

Aus der Differenz des Glühverlustes und der Kohlensäurebestimmungen ergibt sich ein Hydratwassergehalt von 8,3% bezw. 7,65%.

Zum Vergleich wurde ein käufliches, basisches Zinkkarbonat in derselben Weise analysiert.

1. 1,0400 g, bei 100° getrocknet, lieferten 0,7736 g Glührückstand = 74,4% Zinkoxyd und 25,6% Glühverlust.

2. 0,4577 g des trockenen Karbonates verloren im Geißlerschen Apparate 0,0742 g Kohlensäureanhydrid = 16,2%.

Aus dem Glühverlust und der Menge Kohlensäureanhydrid ergibt sich ein Hydratwassergehalt von 9,4%.

	Gefunden:				
	Neues Präparat:			Käufliches Präparat:	
	1.	2.	3.	1.	2.
ZnO	73,1	—	—	74,4	—
CO_2	—	18,6	19,25	—	16,2
Glühverlust	26,9	—	—	25,6	—

einfachung erfahren: Das Digerieren mit überschüssigem, granuliertem Zink wird solange fortgesetzt, bis die Flüssigkeit weißlich trübe erscheint, sich also basisches Zinksulfat [nach Dammer, Handbuch der anorganischen Chemie 4, S. 539 (1903), existieren verschiedene basische Zinksulfate] gebildet hat. Darauf wird vom Zink und von den ausgeschiedenen Fremdmetallen (Pb, Cu, Cd) abgegossen bezw. durch Watte filtriert, und nach Zusatz einer genügenden Menge Wasserstoffsuperoxyd kurze Zeit erwärmt. Hierdurch wird das meist noch als Verunreinigung vorliegende Eisen oxydiert, und durch das basische Zinksulfat als Hydroxyd gefällt. Die Lösung braucht dann nur filtriert, mit Schwefelsäure angesäuert und zur Krystallisation eingedampft zu werden, um reines Zinksulfat zu liefern.

Berechnet für $[2\,ZnCO_3 + 3\,Zn(OH)_2]$:

ZnO	74,0
CO_2	16,0
Glühverlust	26,0

Aus der Zusammenstellung der Analysenwerte geht hervor, daß auf diesem Wege ein etwas kohlensäurereicheres, basisches Zinkkarbonat gewonnen wird. Dies dürfte aber wohl für alle Zwecke belanglos sein. Ganz gleichgültig ist es natürlich, wenn das Karbonat zur Darstellung von reinem Zinkoxyd Verwendung finden soll.

Um zu einer Formel zu gelangen, wurde der Hydratwassergehalt aus der Differenz berechnet, und die Quotienten ermittelt: $H_2O : CO_2 : ZnO = 1 : 1{,}03 : 2{,}15$.

Annähernd ergibt sich hieraus die Formel[1]): $[ZnCO_3 + Zn(OH)_2]$.

2. Basisches Kupferkarbonat.

Zur Darstellung von basischem Kupferkarbonat ist das Verfahren nicht zu empfehlen, weil es von Zufälligkeiten abhängt, ob man ein Präparat von den gewünschten Eigenschaften erhält oder nicht. In einem Falle ist es uns ganz glatt gelungen, bei allen anderen Darstellungen resultierten jedoch Niederschläge, die ein schwer lösliches, basisches Kupfersulfat enthielten, dessen Entfernung größere Schwierigkeiten verursachte, als die Darstellung des basischen Kupferkarbonats nach dem alten Verfahren.

In jedem Falle wurden 100 g krystallisiertes Kupfersulfat und 140 g Krystallsoda in Anwendung gebracht und sonst genau so verfahren, wie bei der Darstellung von basischem Zinkkarbonat.

Das in dem einen Falle gewonnene Präparat ist ebenfalls von dichter, feinkörniger Beschaffenheit. Es besitzt eine mehr blaugrüne Farbe als das aus Lösungen gefällte Karbonat.

Analysen.

1. 0,9893 g des lufttrockenen Karbonates verloren bei 100° 0,0122 g. 0,9771 g des getrockneten Präparates hinterließen 0,6971 g Glührückstand = 71,35% CuO und 28,65% Glühverlust.

2. 0,4075 g bei 100° getrocknetes Karbonat verloren im Geißler'schen Apparate 0,0995 g = 24,4% CO_2.

3. 0,4244 g lieferten unter den gleichen Bedingungen 0,1025 g CO_2 = 24,1% CO_2.

Auch hier wurde ein käufliches, basisches Kupferkarbonat zum Vergleiche herangezogen und in der gleichen Weise analysiert.

---

[1]) Ein Karbonat von dieser Zusammensetzung erhielt Boussignault (A. ch. 29, 284) durch Fällen von 30° warmen Lösungen.

1. 1,0147 g, bei 100° getrocknet, lieferten 0,7259 g Glührückstand = 71,5% CuO, also = 28,5% Glühverlust.

2. 0,4248 g des getrockneten Präparates lieferten 0,0837 g CO_2 = 19,7% CO_2.

	Gefunden:				
	Neues Präparat:			Käufliches Präparat:	
	1.	2.	3.	1.	2.
CuO	71,35	—	—	71,5	—
CO_2	—	24,4	24,1	—	19,7
Glühverlust	28,65	—	—	28,5	—

Berechnet für $[CuCO_3 + Cu(OH)_2]$:

CuO	72
CO_2	20
Glühverlust	28

Ebenso wie bei dem unter diesen Bedingungen gewonnenen, basischen Zinkkarbonat, handelt es sich also auch hier um ein kohlensäurereicheres, basisches Kupferkarbonat. Während dort die Differenz im CO_2-Gehalte etwa 3% ausmacht, beträgt sie hier mehr als 4%.

Eine Formel läßt sich für dieses Karbonat kaum aufstellen. Die Quotienten sind: $H_2O : CO_2 : CuO = 1 : 2{,}1 : 3{,}47$.

Am besten würde es einer anhydrischen Verbindung entsprechen von der Zusammensetzung[1]) $[4\,CuCO_3 + 2\,Cu(OH)_2 + CuO]$.

Wie bereits erwähnt, hat nur in einem Falle ein Karbonat von dieser Zusammensetzung und diesen Eigenschaften gewonnen werden können. In allen anderen Fällen schlossen die Niederschläge basisches Kupfersulfat ein. Wurde das Auswaschen bis zum Verschwinden der SO_4''-Reaktion fortgesetzt, so gingen die anfänglichen Vorteile verloren: der Niederschlag wurde immer voluminöser und setzte am Schluß nur noch sehr langsam ab. Das Endprodukt hatte alsdann die Zusammensetzung des gewöhnlichen heiß gefällten, basischen Kupferkarbonats, wie folgende Analyse zeigt:

1,0363 g des bei 100° getrockneten Karbonates lieferten 0,0941 g H_2O = 9,1%; 0,1969 g CO_2 = 19,0% und 0,2918 g Glühverlust = 28,2%.

Ein kohlensäurereicheres Präparat konnte auch nicht gewonnen werden, als die Soda zur Hälfte durch Natriumbikarbonat ersetzt wurde. Alsdann lieferten 0,8660 g des getrockneten Präparates 0,0798 g H_2O = 9,2%; 0,1648 g CO_2 = 19% und 0,2446 g Glühverlust = 28,25%.

---

[1]) Ein Karbonat von dieser Zusammensetzung ist bisher unbekannt. Jedenfalls ist es auch unbeständig, und geht bei Berührung mit Wasser allmählich in die Malachitform über.

3. Basisches Bleikarbonat.

Die Analysen des basischen Zinkkarbonats und die des einen basischen Kupferkarbonats hatten gelehrt, daß man bei der hier angewandten Arbeitsmethode kohlensäurereichere, basische Karbonate erhält, als es beim Fällen aus Lösungen der Fall ist; es mußte daher auch von Interesse sein, festzustellen, wie sich das Blei, von dem neutrale und basische Karbonate bekannt sind, unter diesen Bedingungen verhalten würde. Zu dem Zwecke wurden 100 g Bleiacetat und 100 g Soda, beide im krystallwasserhaltigen Zustande, innig verrieben. Die Mischung wurde sehr bald feucht und schließlich vollständig flüssig. Eine Entwickelung von Kohlensäureanhydrid war nicht zu beobachten. Darauf wurde das Karbonat mit Wasser durch Dekantieren ausgewaschen und schließlich auf der Saugplatte gesammelt.

Auch dieses Karbonat verhält sich ähnlich wie das des Zinks und Kupfers: es ist von dichter Beschaffenheit, so daß es leicht rein erhalten werden kann.

Analysen.

1. 0,4320 g des bei 100° getrockneten Karbonates verloren im Geißler'schen Apparate 0,0690 g = 16% CO_2.

Die Analyse eines anderen, in derselben Weise dargestellten Präparates, sowie aller nun folgenden Präparate wurde durch Erhitzen in einem Rohre in einem trockenen kohlensäurefreien Luftstrome ausgeführt, wobei das Wasser in einem Chlorcalciumrohre und das Kohlensäureanhydrid in Kalilauge aufgefangen wurde.

2. 1,0114 g des trockenen Präparates lieferten 0,0109 g H_2O = 1,1% und 0,1433 g CO_2 = 14,2% sowie 0,8550 g PbO = 84,5% bezw. 15,4% Glühverlust.

3. 1,9783 g des bei 100° getrockneten Karbonates verloren beim Glühen im Tiegel 0,3023 g = 15,3% Glühverlust.

	Gefunden:			Berechnet für	
	1.	2.	3.	$PbCO_3$:	$[2\,PbCO_3 + Pb(OH)_2]$:
PbO	—	84,5	—	83,5	86
CO_2	16	14,2	—	16,5	11,3—11,5
H_2O	—	1,1	—	—	2,2—2,5
Glühverlust	—	15,4	15,3	16,5	14

Die Differenz in der Zusammensetzung des Präparates von der des neutralen Karbonats ist so gering, daß sie möglicherweise auf die Verwendung von etwas basischem Bleiacetat zurückgeführt werden konnte. Es schien daher denkbar, daß auf diesem Wege ein neutrales Bleikarbonat entsteht, wenn ein vollkommen neutrales Bleisalz als Ausgangsmaterial verwendet wird. Aus diesem Grunde

wurde Bleinitrat an Stelle von Bleiacetat angewandt, und zwar wurden ebenfalls gleiche Mengen Bleinitrat und Krystallsoda im fein gepulverten Zustande gemischt. Hierbei traten ähnliche Erscheinungen auf, wie bei der Verwendung von Bleiacetat; eine Verschiedenheit beider Präparate im Aeußeren war nicht zu beobachten. Einen Aufschluß über die Zusammensetzung mußte bereits die Bestimmung des Glühverlustes geben.

4. Hierbei verloren 1,0486 g des bei 100° getrockneten Karbonates 0,1612 g = 15,4% Glühverlust bezw. 84,6% PbO.

Hiernach war also unter diesen Umständen wieder ein Karbonat mit einem etwas höheren Bleioxydgehalte entstanden, als der Zusammensetzung des neutralen Bleikarbonates entspricht. Immerhin war die Abweichung so gering, daß sie möglicherweise durch die nachträgliche Bildung eines schwach basischen Salzes, beim wiederholten Auswaschen mit Wasser, entstanden sein konnte. Um diese Frage zu entscheiden, sollte zum Vergleich ein nach dem bekannten Verfahren dargestelltes neutrales Bleikarbonat herangezogen werden. Ein in der Sammlung vorhandenes Präparat war jedoch unbrauchbar. Es gab nur 11,4% Glühverlust. Es wurde daher frisch dargestellt und häufiger als notwendig ausgewaschen.

Die Analysen dieses Karbonates ergaben:

5. 1,0456 g. bei 100° getrocknet, verloren beim Glühen 0,1738 g = 16,6% Glühverlust = 83,4% PbO.

6. 1,0742 g lieferten beim Erhitzen im Rohr 0,0038 g H_2O = 0,35% H_2O und 0,1722 g CO_2 = 16,0% CO_2, sowie 0,1778 g Glühverlust = 16,6%, also = 83,4% PbO.

Trotz vielfachen Auswaschens ist hier ein Karbonat entstanden, das zwar eine geringe Menge Wasser enthält, dessen Zusammensetzung aber doch kaum von der des neutralen Karbonates abweicht.

	Gefunden:					
	Bleiacetat + Soda			Bleinitrat + Soda	Bleiacetat + Ammoniumkarbonat	
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
PbO	—	84,5	—	84,6	83,4	83,45
CO_2	16	14,2	—	—	—	16,0
H_2O	—	1,1	—	—	—	0,35
Glühverlust	—	15,4	15,3	15,4	16,6	16,6

	Berechnet für	
	$[2\,PbCO_3 + Pb(OH)_2]$:	$PbCO_3$:
PbO	86	83,6
CO_2	11,3—11,5	16,4
H_2O	2,2—2,5	—
Glühverlust	14	16,4

Nach dem von mir angegebenen Verfahren wird daher ein schwach basisches Bleikarbonat gewonnen, das in seiner Zusammensetzung in der Mitte steht zwischen dem Bleiweiß und dem neutralen Bleikarbonat.

Für die Technik könnte dieses Präparat insofern eine Bedeutung erlangen, als es, entsprechend dem Grade der Verreibung, sich in beliebig feiner Verteilung gewinnen läßt. Ein Maler, der auf meine Veranlassung Anstrichproben damit ausgeführt hat, fand es in seiner Deckkraft dem besten Kremserweiß gleichwertig und in seiner weißen Farbe ihm sogar überlegen.

4. Basisches Aluminiumkarbonat.

Aluminiumhydroxyd bildet das Ausgangsmaterial für viele Aluminiumpräparate. Es rein zu erhalten, macht wegen der feinflockigen Abscheidung bei der Fällung der Aluminiumsalze gewisse Schwierigkeiten. Es wäre daher von Interesse gewesen, wenn man nach dem hier angewandten Verfahren einen rasch absetzenden Niederschlag erhalten haben würde. Dies war auch in der Tat der Fall.

Wenn krystallisiertes Aluminiumsulfat und Krystallsoda im molekularen Verhältnis, Soda im geringen Ueberschuß, innig verrieben werden, so entsteht auch ein Niederschlag, der sich ziemlich schnell absetzt. Es war aber nicht möglich, ihn frei von Sulfat zu erhalten; es war also offenbar, ähnlich wie es beim Kupfer beobachtet worden war, ein schwer lösliches, basisches Aluminiumsulfat entstanden.

Gleichzeitig schloß aber der Niederschlag erhebliche Mengen eines Karbonates ein, obwohl im Waschwasser keine Soda mehr enthalten war. Es kann demnach hier nur ein Aluminiumkarbonat, und zwar ein basisches entstanden sein, da beim Zusammenreiben der Ausgangsmaterialien Kohlensäureentwickelung eingetreten war. Die Existenz basischer Aluminiumkarbonate ist bekannt[1]), auch A. Sartorius[2]) hat bei der Darstellung von Liquor Aluminii acetici auf die Bildung eines solchen hingewiesen.

Die Reindarstellung des Präparates erschien zu umständlich; sie kam also für den angegebenen Zweck nicht in Betracht, daher wurde von weiteren Versuchen abgesehen.

Wäre auf diese Weise eine einfache Darstellung von reinem Aluminiumhydroxyd bezw. basischem Aluminiumkarbonat ermöglicht worden, dann hätte sich damit vielleicht ein haltbarerer Liquor Aluminii acetici bereiten lassen.

---

[1]) Dammer, Handbuch der anorganischen Chemie, 4., S. 689 1903); ferner A. Gawalowski, Ch. C. 1905, 1., S. 1584.

[2]) Apoth.-Ztg. 1907, S. 570.

5. Basisches Ferrikarbonat.

Die Anwendung des Verfahrens auf Eisen wurde, wie beim Aluminium, in der Absicht versucht, einen rasch absetzenden Niederschlag zu erhalten, der zur Bereitung anderer Eisenpräparate Verwendung finden konnte.

Das Ausgangsmaterial bildete zunächst das krystallisierte Eisenchlorid: ($FeCl_3 + 12\,H_2O$). Dieses wurde zu gleichen Teilen mit feingepulverter Krystallsoda innig verrieben. Hierbei trat, unter starkem Aufschäumen der Masse, Kohlensäureentwickelung ein. Sobald das Schäumen vorüber war, wurde mit Wasser aufgenommen und durch Dekantieren schnell mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Chlorreaktion mehr gab. Dies war schon nach ganz kurzer Zeit der Fall, da der Niederschlag die erwünschte Eigenschaft besaß, rasch abzusetzen.

Um den Niederschlag zur Analyse[1]) verwerten zu können, wurde er noch mit Alkohol und Aether ausgewaschen. Er bildet ein neutral reagierendes, dunkelbraunes Pulver, das sich in Säuren unter Aufbrausen löst.

Analysen.

1. 0,9848 g verloren im Vakuumexsikkator 0,2352 g = 23,9%. 0,7496 g des exsikkatortrockenen Materials lieferten 0,0794 g H_2O = 10,6%; 0,026 g CO_2 = 3,5% und 0,1044 g Glühverlust = 13,9%.

Die Analysen 2 und 3 sind mit anderen Präparaten ausgeführt worden.

2. 1,0116 g verloren im Vakuumexsikkator 0,2634 g = 26%. 0,7482 g der exsikkatortrockenen Substanz verloren beim Glühen 0,1154 g = 15,4%.

3. 2,4346 g verloren im Vakuumexsikkator 0,5468 g = 22,4%. 1,8878 g des trockenen Materials ergaben 0,2964 g = 15,7% Glühverlust.

Das bemerkenswerteste Resultat der Analysen ist der nicht unerhebliche Kohlensäuregehalt. In der Literatur sind zwar verschiedene Ferrikarbonate beschrieben worden. Im Handbuche von Dammer ist eine ganze Reihe aufgeführt; alle Formeln sind aber mit ? versehen worden.

E. Schmidt, Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie, 1., 1907, gibt an: „Ferrikarbonat ist nicht bekannt. Bei der Fällung von Eisenoxydsalzen mit Alkalikarbonaten wird, infolge des schwach

---

[1]) Ich glaubte nicht, eine konstant zusammengesetzte Verbindung erhalten zu haben; vielmehr ein Kolloid, dessen Wassergehalt mit zunehmendem Alter oder steigender Temperatur abnimmt (vergl. H. W. Fischer, Habilitationsschrift, Breslau 1907).

basischen Charakters des Eisenhydroxyds, unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid, nur alkalihaltiges Eisenhydroxyd gebildet."

Eine Formel läßt sich für das von mir dargestellte Ferrikarbonat nach dem vorher Gesagten ebenfalls nicht angeben. Die Quotienten sind: $CO_2 : H_2O : Fe_2O_3 = 1 : 7{,}694 : 6{,}817$.

Es handelt sich bei diesem Präparate um einen Körper, der um so kohlensäurereicher ist, je tiefer die Temperatur bei der Darstellung gehalten wird und je weniger Wasser, von möglichst niedriger Temperatur, zum Auswaschen Verwendung findet.

Wird das Auswaschen zu lange ausgedehnt, oder warmes Wasser verwendet, so wird der Niederschlag durch fortschreitende Hydrolyse kohlensäureärmer und verliert damit die wertvolle Eigenschaft, rasch abzusetzen.

Dieses rasch darstellbare, basische Ferrikarbonat kann dann zu pharmazeutischen Präparaten, wie *Liquor Ferri acetici* und *Ferrum oxydatum saccharatum* Verwendung finden. Liegt kein krystallisiertes, in Wasser klar lösliches Eisenchlorid vor, so kann man auch vom *Liquor Ferri sesquichlorati* ausgehen, den man zur Hälfte im Wasserbade eindunstet. Sollte sich dabei etwas Oxychlorid ausscheiden, so setzt man eine geringe Menge Salzsäure hinzu. Die vollkommen erkaltete Masse wird dann mit der gleichen Menge gepulverter Krystallsoda verrieben und weiter behandelt, wie vorher angegeben.

Ueber das Kämpherol aus dem Robinin.

Von N. Waliaschko.

(Eingegangen den 12. IX. 1909.)

Bei meiner Untersuchung des Glykosides Robinin[1]) aus den Blüten von *Robinia pseudacacia* wurde festgestellt, daß das sorgfältig getrocknete Glykosid die Formel $C_{33}H_{40}O_{19}$ besitzt, und daß dasselbe in der wässerigen Lösung durch Mineralsäuren nach der Gleichung gespalten wird:

$$C_{33}H_{40}O_{19} + 3\,H_2O = C_6H_{12}O_6 + 2\,C_6H_{12}O_5 + C_{15}H_{10}O_6,$$

indem sich 1 Mol. Galaktose, 2 Mol. Rhamnose und 1 Mol. eines gelben Farbstoffes $C_{15}H_{10}O_6$ bilden.

A. G. Perkin[2]) erhielt aus dem Robinin denselben gelben Farbstoff und fand ihn identisch mit dem Kämpherol, welches

[1]) Arch. d. Pharm. 242, 383 (1904).

[2]) Journ. chem. soc. 81, 473 (1902).

früher von Gordin[1]) aus dem Kämpherid dargestellt und von Perkin und Wilkinson[2]) aus den Blüten von *Delphinium consolida* ausgeschieden worden war. In meiner Mitteilung über das Robinin[3]) nannte ich jedoch den gelben Robininfarbstoff „Robigenin", weil seine Identität mit dem Kämpherol nicht ganz sicher nachgewiesen schien.

Die vorliegende Arbeit wurde unternommen, um diese Frage zu lösen und die oben genannte Substanz, die in der Pflanzenwelt ziemlich stark verbreitet zu sein scheint, näher zu untersuchen. Die ausgeführte Untersuchung hat die Identität des Robininfarbstoffes mit dem Kämpherol vollkommen bestätigt.

Von den in Pflanzen sehr verbreiteten Flavonfarbstoffen sind einige nur irgend einer Pflanze oder mehreren Pflanzen einer bestimmten Pflanzenfamilie eigen, wogegen andere, z. B. das Quercetin, sich in vielen Pflanzen, die oft verschiedenen Pflanzenfamilien angehören, findet. In dieser Hinsicht ist das Kämpherol dem Quercetin ähnlich, indem man es jetzt schon in folgenden Pflanzen: *Alpinia officinarum*, *Delphinium consolida*, *Robinia pseudacacia*, *Indigofera arrecta* und *Ind. sumatrana*[4]), sowie in *Prunus spinosa*[5]), hat nachweisen können.

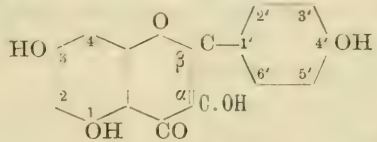
Das Kämpherol wurde in der Gestalt seines Methyläthers, des Kämpherids, zuerst im Jahre 1839 von Brandes aus der Galangawurzel (*Alpinia officinarum*) erhalten, und später von Jahns[6]), von Gordin[7]), von Ciamician und Silber[8]), sowie von Testoni[9]) untersucht.

Schon Jahns hat die empirische Formel des Kämpherids $C_{16}H_{12}O_6$ richtig festgestellt und seine große Aehnlichkeit mit dem Quercetin und dem Rhamnetin hervorgehoben. Kostanecki und Tambor[10]) haben das Kämpherid zusammen mit den beiden letzten Farbstoffen zu den Flavonen gerechnet; Gordin, sowie Herstein und Kostanecki[11]) hielten es für 1, 3-Dioxy-

[1]) Dissertation, Bern 1897.
[2]) Journ. chem. soc. 81, 585 (1902).
[3]) Arch. d. Pharm. 242, 383 (1904).
[4]) Perkin, Journ. chem. soc. 91, 435 (1907).
[5]) Perkin und Phipson, Chem. Centralbl. 1904, I., 380.
[6]) Arch. d. Pharm. 220, 161 (1882).
[7]) Dissertation, Bern 1897; Ber. 34, 3723 (1901).
[8]) Ber. 32, 861 (1899).
[9]) Gazz. chim. ital. 30, II., 331 (1900).
[10]) Ber. 28, 2302 (1895).
[11]) Ber. 32, 318 (1899).

4′-methoxyflavonol. In der Tat hat Gordin, im Laboratorium von Kostanecki, beim Kochen des Kämpherids mit Jodwasserstoff das freie Flavonol gewonnen, dem er den Namen Kämpherol gegeben hat.

In der letzten Zeit haben Kostanecki, Lampe und Tambor[1]) die früher angenommene Struktur des Kämpherols endgültig bestätigt, indem sie es aus dem 2′-Oxy-4′, 6′, 4-trimethoxychalkon synthetisch dargestellt haben. Somit ist das Kämpherol ein 1, 3, 4-Trioxyflavonol:



Meine Untersuchung erstreckte sich hauptsächlich nur auf die Darstellung der Acetyl- und Alkylderivate des Robinin-Kämpherols, da das Kämpherol selbst schon früher von Perkin und von mir zur Genüge beschrieben war. Seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften nach ist das Robinin-Kämpherol mit dem synthetischen vollkommen identisch. Ich möchte nur eine kleine Korrektion meiner früheren Angaben machen. Die aufs neue ausgeführten Schmelzpunktsbestimmungen des Robinin-Kämpherols ergaben 276°; es wurde früher 270° gefunden; das synthetische schmilzt bei 275°.

Tetraacetyl-Kämpherol.

Das Acetylieren des Robinin-Kämpherols wurde nach dem Verfahren von Liebermann und Hörmann[2]) durch Erhitzen bis zum schwachen Sieden des Kämpherols mit der gleichen Menge entwässerten Natriumacetats und 4—5 Teilen Essigsäureanhydrid, ausgeführt. Die Reaktion geht glatt vor sich und ist mit gutem Erfolge zum Reinigen des Kämpherols anwendbar. Das beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrte Reaktionsprodukt wurde mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert.

Das Tetraacetyl-Kämpherol ist ziemlich leicht löslich in heißem und wenig löslich in kaltem Alkohol; in Wasser ist es unlöslich. Aus dem Alkohol krystallisiert es in schönen, ganz farblosen, seideglänzenden Nadeln, die den Krystallen des Pentaacetyl-

[1]) Ber. 37, 2096 (1904).
[2]) Ber. 11, 1619 (1878).

quercetins sehr ähnlich sind. Dasselbe schmolz bei 182°; nach Kostanecki, Lampe und Tambor, sowie nach Gordin bei 181°. Nach Perkin zeigt das Tetraacetyl-Kämpherol in bezug auf seinen Schmelzpunkt eine Eigentümlichkeit: die Substanz von einer Darstellung schmolz bei 180—182°, die von der anderen Darstellung wurde schon bei 116° flüssig, erstarrte aber bei steigender Temperatur und schmolz dann wieder bei 180—182° C. Diese Erscheinung wurde von mir nicht beobachtet, obwohl ich die Schmelzpunktbestimmungen des Acetyl-Kämpherols mit den Präparaten der verschiedenen Darstellungen mehrmals ausgeführt habe.

Für die Analyse wurde die Substanz bei 115° getrocknet; dieselbe erwies sich als wasserfrei.

1. 0,1528 g gaben 0,3400 g CO_2 und 0,0578 g H_2O.
2. 0,1434 g gaben 0,3196 g CO_2 und 0,0530 g H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{15}H_6O_6(CO.CH_3)_4$:
C	60,69	60,78	60,77%
H	4,23	4,13	3,93%

Die Zahl der in das Molekül des Kämpherols eingetretenen Acetylgruppen wurde indirekt nach Liebermann[1]) bestimmt, indem sie sich beim Erhitzen mit Schwefelsäure abspalteten. Das dabei ausgeschiedene Kämpherol wurde sorgfältig auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen und mit dem Filter zuerst bei 95—97° getrocknet, dann in einem aliquoten Teile der Wassergehalt bei 130° bestimmt und dieser hierauf auf das Ganze umgerechnet. Diese etwas umständliche Methode wurde aus dem Grunde angewendet, weil das unter diesen Bedingungen gewonnene Kämpherol bei niedrigen Temperaturen nur schwierig sein Wasser abgibt.

1. 0,3100 g Tetraacetyl-Kämpherol gaben 0,1934 g des bei 130° getrockneten Kämpherols.
2. 0,3114 g Tetraacetyl-Kämpherol gaben 0,1946 g des bei 130° getrockneten Kämpherols.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{15}H_6O_6(CO.CH_3)_4$:
$C_{15}H_{10}O_6$	62,39	62,49	62,99%

Infolge dieses komplizierten Trockenverfahrens stimmten die gefundenen Zahlen mit den berechneten nicht ganz gut überein, jedoch zeigen sie deutlich, daß vier Acetylgruppen wirklich in das Molekül des Kämpherols eingetreten sind, denn Stoffe der Formel $C_{15}H_5O_6(CO.CH_3)_5$ und $C_{15}H_7O_6(CO.CH_3)_3$ müßten nach der Berechnung 57,66% und 69,42% des Kämpherols liefern.

[1]) Ber. 17, 1682 (1884).

Aethylierung des Kämpherols mittelst Jodäthyl.

Die Aethylierung des Robinin-Kämpherols wurde unter den Bedingungen ausgeführt, die den von Herzig[1]) zum Aethylieren des Quercetins ausgearbeiteten ähnlich sind. Die Lösung des Kämpherols in 25 Volumen absoluten Alkohols wurde mit der berechneten Menge Jodäthyl und Kalihydrat vier Stunden gekocht. Hierauf wurde das Kochen nach dem zweimaligen Zufügen von je der Hälfte der berechneten Menge Jodäthyl und Kalihydrat jedesmal noch zwei Stunden fortgesetzt. Nach achtstündigem Kochen wurde zu der heißen Flüssigkeit noch etwas Kalihydrat zugefügt und die Mischung bis zu dessen Auflösung von neuem erhitzt. Bei dem Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einem Brei von gelben Krystallen, indem sich das schwerlösliche Kaliumsalz des Aethyl-Kämpherols ausschied. Das Salz wurde hierauf abgesogen, durch Waschen mit Wasser und Salzsäure gespalten, und das ausgeschiedene Aethyl-Kämpherol behufs Reinigung von beigemengten jodhaltigen Nebenprodukten wieder in das Kaliumsalz übergeführt. Nach erneutem Absaugen und Spalten wurde das Aethyl-Kämpherol schließlich aus Alkohol umkrystallisiert.

Hierbei wurden drei, sich ein wenig durch ihre Löslichkeit in Alkohol unterscheidende Substanzen erhalten. Dieselben krystallisierten alle in blaßgelben, seideglänzenden Nadeln, die den Krystallen des Aethylquercetins ähnlich sind. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigten diese Verbindungen folgende Schmelzpunkte: 1. 135°, 2. 125—127° und 3. 101—102°. Diese Substanzen scheiden sich beim Umkrystallisieren des rohen Produktes in der angegebenen Reihenfolge aus. Es ist jedoch möglich, daß die zweite Substanz nur eine Mischung der ersten und der dritten ist, obgleich ihr Schmelzpunkt beim Umkrystallisieren immer konstant blieb.

Das Aethylieren wurde hierauf mit einer größeren Quantität des Kämpherols unter denselben Bedingungen wiederholt; nur dauerte das Kochen nicht acht, sondern zehn Stunden, und wurde weniger Alkohol, nur 50 ccm für 3 g Kämpherol, angewendet. Das Reaktionsprodukt wurde wie früher gereinigt und aus Alkohol umkrystallisiert. Dabei wurde nur das Triäthyl-Kämpherol erhalten, und zwar in Form von dünnen, blaßgelben, seideglänzenden Nadeln, die bei 103—104° schmolzen. Aller Wahrscheinlichkeit nach verlief die Reaktion im ersten Falle nicht bis zum Ende und bildete sich daher das bei 135° schmelzende, weniger äthylierte Kämpherol.

[1]) Wien. ak. Ber. 97, II., 513 (1888).

0,1517 g gaben 0,3789 g CO_2 und 0,0818 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_7O_6(C_2H_5)_3$:
C 68,12	68,08%
H 6,03	5,99%

Methylierung des Kämpherols mittelst Jodmethyl.

Die Aethylierung des Kämpherols geht, ebenso wie nach Testoni die Aethylierung des Kämpherids, zwar leichter und glatter vor sich als die Methylierung dieser Verbindungen, trotzdem habe ich die letztere Reaktion ausführlicher studiert, weil die Methylderivate des Kämpherols resp. Kämpherids schon früher eingehender untersucht worden sind. Wenn aber der Robininfarbstoff mit dem Kämpherol identisch ist, so muß er dieselben Methylierungsprodukte geben, welche aus dem Kämpherid erhalten sind.

Die Methylierung des Kämpherids mittelst CH_3J und KOH beim Kochen während 24 Stunden wurde von Gordin, von Ciamician und Silber, sowie von Testoni studiert und dabei folgende Verbindungen gewonnen:

Gordin erhielt Dimethyl-Kämpherid (Schmp. 174—175°), das nach seiner Zusammensetzung dem Trimethyl-Kämpherol entspricht:

$C_{15}H_7O_6(CH_3)_3$:	Gefunden von Gordin:
C 65,83	65,37%
H 4,91	5,37%
$3\,CH_3O$ 28,36	27,93%

Ciamician und Silber erhielten hierbei das Trimethyl-Kämpherid resp. Tetramethyl-Kämpherol in Gestalt quadratischer oder rechtangulärer Tafeln vom Schmp. 178° C.

$C_{15}H_6O_6(CH_3)_4$:	Gefunden von Ciamician u. Silber:
C 66,64	66,41%
H 5.30	6,12%
$3\,CH_3O$ 27,19	25,72%
$4\,CH_3O$ 36,26	

Außerdem wurden noch zwei Substanzen gewonnen, von denen die eine in Form von gelben Nadeln vom Schmp. 154—155°, und die andere in Form von wolleähnlichen, sehr blaßgelben Nadeln vom Schmp. 138—140° resultierte. Beide Verbindungen wurden jedoch nicht analysiert.

Was die Untersuchungen von Testoni anbetrifft, so möchte ich bemerken, daß er an dieser Stelle seiner Arbeit die Angaben von Ciamician und Silber Wort für Wort wieder-

gibt, deshalb halte ich es für überflüssig seine Angaben hier anzuführen.

Die Methylierung des Robinin-Kämpherols wurde von mir unter den folgenden Bedingungen ausgeführt: 3 g des Kämpherols in 25 ccm absolutem Methylalkohol gelöst, wurden mit der doppelt berechneten Menge Jodmethyl und Kalihydrat 24 Stunden lang gekocht, wobei Jodmethyl und Kalihydrat, ebenso wie beim Aethylieren, portionsweise auf dreimal zugefügt wurden. Schon während des Kochens bildete sich ein reichlicher Niederschlag von Kaliumsalzen; nach dem Erkalten wurden die Salze alsdann abgesogen und mit Salzsäure und Wasser gespalten. Das ausgeschiedene, in Alkohol schwer lösliche Methylierungsprodukt des Kämpherols wurde hierauf in einer großen Menge Methylalkohol wieder gelöst, zu der Lösung Kalihydrat zugefügt, der Alkohol davon zum größten Teil abdestilliert und die stark konzentrierte Lösung schließlich zum Erkalten beiseite gestellt. Dabei schied sich das Kaliumsalz aus, indem die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrte. Das Kaliumsalz wurde wieder abgesogen und mit Wasser und Salzsäure gespalten; das dabei erhaltene Produkt wurde schließlich mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Die Mutterlauge von dem Kaliumsalz wurde getrennt untersucht.

Bei dem Umkrystallisieren des aus dem Kaliumsalze gewonnenen methylierten Kämpherols, aus Methyl- und Aethylalkohol, schieden sich zwei Substanzen aus: eine in Alkohol schwerlösliche und bei 170° schmelzende, und eine andere in Alkohol leichter lösliche und bei 139—140° schmelzende. Die erstere Substanz löst sich sehr schwer in Methylalkohol und krystallisiert daraus in Gestalt schöner dünner Blättchen mit Glasglanz und von strohgelber Farbe, die bei langsamer Krystallisation schöne, kleine Zweige bilden. Die Blättchen zeigen eine starke Lichtbrechung und irisieren in der Flüssigkeit. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren schmolzen sie konstant bei 175—176°. Für die Analyse wurde die Substanz bei 106° getrocknet; dieselbe erwies sich wasserfrei.

0,1300 g gaben 0,3170 g CO_2 und 0,0624 g H_2O.

Gefunden:		Berechnet für $C_{15}H_6O_6(CH_3)_4$:
C	66,50	66,64%
H	5,37	5,30%

Diese Substanz stellt also das Tetramethyl-Kämpherol dar, welches in der Zusammensetzung und in seinem Schmelzpunkt mit dem von Ciamician und Silber gewonnenen Trimethyl-Kämpherid vollständig übereinstimmt.

Die zweite, bei 139—140° schmelzende Substanz krystallisiert aus Aethylalkohol in sehr langen, nadelförmigen, seideglänzenden Krystallen von blaßgelber Farbe; diese Substanz war auch von Ciamician und Silber bei der Methylierung des Kämpherids erhalten.

Diese Substanz zeigt ein eigentümliches Verhalten bei der Krystallisation aus Methylalkohol. Bei dem langsamen Krystallisieren wurden immer zwei äußerlich ganz verschiedene Krystallarten erhalten: einige Krystalle stellen kleine, weiche, blaßgelbe Nadeln dar, die unter dem Mikroskope etwas gekrümmt und zu schönen, kleinen Zweigen gruppiert erscheinen; sie schmelzen bei 150—152°. Die andere Art bildet harte, ziemlich große Nadeln von etwas dunklerer gelber Farbe; dieselben krystallisieren getrennt oder in Krusten, die aus einigen Nadeln bestehen. Ihr Schmelzpunkt lag auch bei 150—152°. Diese letzte Substanz wurde wahrscheinlich bei der Methylierung des Kämpherids von Ciamician und Silber auch erhalten. Die beiden Substanzen waren nach ihrer äußeren Gestalt und nach ihrer Löslichkeit in Methylalkohol so weit voneinander verschieden, daß sie anfänglich für zwei verschiedene Methylierungsprodukte des Kämpherols gehalten wurden. Die kleinen Nadeln aber gaben bei langsamem Umkrystallisieren immer wieder ein Gemisch der kleinen und großen Nadeln, die durch Auslesen mit der Pinzette voneinander getrennt werden konnten und bei gleichzeitiger Schmelzpunktbestimmung in zwei Kapillaren ebenfalls bei derselben Temperatur schmolzen. Auf diese Weise wurde der größte Teil der Substanz in der Form von großen Nadeln erhalten und dann aus heißem Methylalkohol einige Male umkrystallisiert. Bei schnellem Umkrystallisieren wurde die Substanz immer leichter und leichter in Alkohol löslich und schied sich aus diesem anfangs in Gestalt von dünnen, blaßgelben, glänzenden Nadeln und nach der vierten Krystallisation in Gestalt von dünnen, seideglänzenden Fäden, gemischt mit etwas glänzenden Nadeln aus.

Der Schmelzpunkt veränderte sich hierbei auch ziemlich stark: die Substanz schmolz nach der zweiten Krystallisation bei 135°, nach der dritten bei 126—127° und nach der vierten bei 124—126°. Ganz einheitlich konnte die Substanz nicht erhalten werden; die kleine Menge der Substanz (nur 0.15 g) machte eine weitere Untersuchung unmöglich.

Aus den gemachten Beobachtungen kann man jedoch schließen, daß die beiden bei 124—126° und bei 150—152° schmelzenden Substanzen zwei ineinander sich leicht verwandelnde,

isomere Formen desselben Methylierungsproduktes des Kämpherols sind. Die bei 139—140° schmelzende Substanz stellt dagegen eine molekulare Verbindung der beiden isomeren Formen dar und ist in Form von einheitlichen Krystallen erhältlich. Ihr Schmelzpunkt stimmt mit dem mittleren, aus den Schmelzpunkten der beiden isomeren Formen berechneten vollkommen überein:

Schmelzpunkt der isomeren Formen:	Berechnete mittlere Temperatur:	Gefunden:
150—152° 124—126°	137—139°	139—140°

Das Kämpherol liefert also dieselben Methylierungsprodukte, welche von Ciamician und Silber aus dem Kämpherid erhalten worden sind. Hierdurch ist die Identität des Kämpherols aus dem Robinin mit dem aus dem Kämpherid nachgewiesen.

Das Kämpherol kann aber mehrere Methylierungsprodukte liefern, wie es noch weiter gezeigt werden wird.

Aus der von dem schwerlöslichen Kaliumsalze abgesogenen Mutterlauge wurde beim Einengen auf ein kleines Volum ein krystallinischer Niederschlag von leicht löslichen Kaliumsalzen erhalten. Nach dessen Spaltung mit Salzsäure und nach dem Umkrystallisieren des dabei ausgeschiedenen Produktes aus Alkohol wurden noch ganz kleine Mengen zweier Substanzen gewonnen:

1. eine in Aethylalkohol leicht lösliche, beim freiwilligen Verdunsten desselben in Form von dünnen, fadenförmigen, seideglänzenden Krystallen, von vollkommen weißer Farbe krystallisierend; Schmp. 185—186°;

2. eine in Methylalkohol schwer lösliche, in ganz feinen Tafeln krystallisierende, welche unter dem Mikroskop zu schönen Drusen angeordnet erscheinen; Schmp. 165—167°.

Diese Substanzen wurden nicht weiter untersucht, jedoch ist es nicht ausgeschlossen, daß sie beide methylierte Spaltungsprodukte des Kämpherols sind.

Die Methylierungsbedingungen haben bei dem Kämpherol einen sehr großen Einfluß auf den Verlauf der Reaktion. Der erste Methylierungsversuch wurde in der Weise ausgeführt, daß das Kämpherol in doppelter Menge des Alkohols, als früher angegeben, gelöst und die Lösung mit CH_3J und KOH nur 7½ Stunden gekocht wurde. Aus der dabei entstandenen braunen Flüssigkeit hatte sich nach Zufügen des Kalihydrats und beim Erkalten nur eine ganz kleine Menge des schwer löslichen Kaliumsalzes ausgeschieden. Durch Spalten mit Salzsäure und durch Umkrystallisieren des ausgeschiedenen Produktes aus Alkohol wurde eine

Substanz erhalten, die bei 142—143° schmolz und dem weiter beschriebenen Dimethyl-Kämpherol sehr ähnlich war.

Aus der Mutterlauge des Kaliumsalzes wurde der größte Teil des in Arbeit genommenen Kämpherols unverändert zurückerhalten und nur eine kleine Menge einer Substanz ausgeschieden, die sich schwerer als Kämpherol in Alkohol löste und sich besser in Gestalt von kleinen lichtgelben, bei 254° schmelzenden Nadeln krystallisieren ließ. Diese Substanz gab beim Acetylieren ein vollkommen weißes Acetylprodukt vom Schmp. 158—159°.

Die kleine Menge der Substanz (ca. 0,4 g) erlaubte mir nicht sie näher zu untersuchen; zwei ausgeführte Analysen verliefen nicht ganz glücklich. Die Substanz verlor nichts an Gewicht beim Erhitzen bis zu 120°.

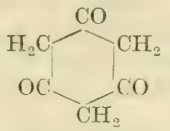
1. 0,1108 g gaben 0,2660 g CO_2 und 0,0522 g H_2O.
2. 0,1020 g gaben 0,2456 g CO_2.

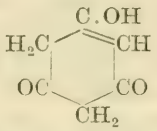
	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{15}H_7O_6(CH_3)_3$:
C	65,47	65,67	65,83%
H	5,27	—	4,91%

Die gefundenen Zahlen stehen den für das Trimethyl-Kämpherol berechneten am nächsten, jedoch kann diese Substanz kein Trimethyläther des Kämpherols sein, weil sie zu hoch schmilzt. In der Mutterlauge waren noch einige Substanzen enthalten, jedoch ließen sich dieselben nicht in analysierbarem Zustande gewinnen; sie waren schlecht krystallisierbar und schieden sich nur bei freiwilligem Verdunsten in winzigen, blaßgelben Körnchen aus. Die eine der so erhaltenen Fraktionen hatte ihren Schmelzpunkt bei 288°, also etwas höher als Kämpherol selbst: 275—276°.

Die Ersetzung der Hydroxylwasserstoffatome durch Methylgruppen erniedrigt den Schmelzpunkt des Kämpherols beträchtlich, wie man bereits daraus sehen kann, daß das Kämpherid, Monomethyl-Kämpherol, bei 225—227° und das Trimethyl-Kämpherol von Gordin bei 174—175° schmilzt, wogegen das Kämpherol selbst bei 275—276° schmilzt. Die Steigerung des Schmelzpunktes bis zu 288° oder bis zu 254° bei dem Trimethyl-Kämpherol läßt sich dadurch erklären, daß die Methylgruppen nicht die Hydroxylwasserstoffatome, sondern die an Kohlenstoff gebundenen Atome des Wasserstoffs ersetzen. In der Tat haben Ciamician und Silber gefunden, daß in dem Tetramethyl-Kämpherol (Trimethyl-Kämpherid) nur drei CH_3-Gruppen nach Zeisel bestimmbar sind, die vierte Gruppe folglich in den Kern eingetreten sein muß.

Das Kämpherol ist im stande, solche absonderlichen Methylierungsprodukte zu geben, weil es einen Phloroglucinkern enthält. Das Phloroglucin gibt, wie Will und Albrecht[1], Herzig und Zeisel[2], Margulies[3] und Spitzer[4] gezeigt haben, keine echten Aether bei der Methylierung mittels CH_3J und KOH, sondern bildet Derivate des sekundären und des sekundär-tertiären Phloroglucinringes[5], in welchen die Wasserstoffatome der CH_2-Gruppen durch Radikale substituiert werden können.

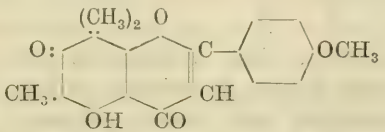




Margulies und Spitzer haben beim Methylieren des Phloroglucins sekundäres Hexamethyl- und sekundär-tertiäre Penta-, Tetra- und Trimethylphloroglucine erhalten; die drei letzten bilden dabei Monomethyläther. Nach den Untersuchungen von Kaufler[6] begünstigt die Vergrößerung des Molekulargewichts der eintretenden Alkylgruppen die Bildung der echten Aether.

Der Phloroglucinkern in dem Kämpherol behält noch zwei Hydroxylgruppen frei, und muß demzufolge zum Teil ähnliches Verhalten bei der Alkylierung zeigen. In der Tat gibt das Kämpherol nach der Regel von Kaufler Aethylierungsprodukte ziemlich glatt und verhält sich beim Methylieren mittelst Jodmethyls sehr kompliziert.

Conti und Testoni[7] haben ein analoges Verhalten beim Methylieren des Apigenins beobachtet, indem sie das Tetramethylapigenin mit drei im Phloroglucinkern eingetretenen Methylgruppen erhalten haben:



[1]) Ber. 17, 2107 (1884).
[2]) Monatsh. f. Ch. 9, 217, 882 (1888).
[3]) Monatsh. f. Ch. 9, 1045 (1888).
[4]) Monatsh. f. Ch. 11, 104 (1890).
[5]) Nach der Terminologie von Bayer, Ber. 19, 159 (1886).
[6]) Monatsh. f. Ch. 21, 1002 (1900).
[7]) Gaz. chim. ital. 31, I., 77 (1901).

Methylierung des Kämpherols mittelst Dimethylsulfat.

Mittelst des Dimethylsulfats ist es mir früher gelungen, das Quercetin glatt zu methylieren, und sogar das weiße Pentamethylquercetin, welches sich beim Methylieren mit CH_3J nicht gewinnen läßt, darzustellen[1]). Hiernach schien es von Interesse zu sein, auch das Verhalten des Kämpherols gegen Dimethylsulfat zu prüfen. Entgegen dieser Annahme sind dabei nicht minder mannigfaltige Produkte, als beim Methylieren mit CH_3J, erhalten worden.

4 g des Kämpherols wurden in heißem wasserfreien Methylalkohol gelöst und der halb erkalteten Lösung 6 g Dimethylsulfat, sowie hierauf nach und nach 3 g Kaliumhydroxyd, auch in Methylalkohol gelöst, zugefügt. Als die rotbraun gewordene Flüssigkeit wieder ihre anfängliche gelbe Farbe angenommen hatte, wurden noch einmal die gleichen Mengen von Dimethylsulfat und von Kaliumhydroxyd zugefügt. Nachdem die Flüssigkeit wieder gelb geworden war, wurde das Reaktionsprodukt durch Zusatz einer großen Menge Wasser niedergeschlagen, mit Wasser gut ausgewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Bei der Methylierung nach diesem Verfahren ist das Hauptreaktionsprodukt Dimethyl-Kämpherol, welches in Methylalkohol sehr schwer löslich ist und aus diesem in Gestalt von flachen, spröden, glänzenden, gelben Nadeln krystallisiert. Sein Schmelzpunkt liegt bei 142—143°. Dimethyl-Kämpherol ist wasserfrei.

0,1864 g gaben 0,4442 g CO_2 und 0,0794 g H_2O.

Gefunden:		Berechnet für $C_{15}H_8O_6(CH_3)_2$:
C	64,99	64,95%
H	4,76	4,49%

Aus der Mutterlauge krystallisierte, nach Ausscheidung des Dimethyl-Kämpherols, ein Gemenge einiger schwer zu trennender Substanzen. Dieses Gemenge und das Dimethyl-Kämpherol wurden durch Behandeln mit KOH in methylalkoholischer Lösung in ein Kaliumsalz übergeführt, dieses Kaliumsalz beider gut getrocknet und hierauf in einer Schale mit einem kleinen Ueberschusse von Dimethylsulfat verrieben und stehen gelassen. Man hätte nach Analogie mit dem Quercetin hierbei die Bildung des höchsten Methylierungsproduktes von weißer Farbe erwarten können, aber, als das Reaktionsprodukt zum Spalten des Ueberschusses des Dimethylsulfats und zum Lösen gebildeten Salzes mit Wasser behandelt worden war, wurde wieder eine gelb gefärbte Substanz

[1]) Arch. d. Pharm. 242, 241 (1904).

erhalten. Letztere wurde in heißem absoluten Methylalkohol gelöst und der Lösung Kaliumhydroxyd zugefügt; nach dem Erkalten der Mischung schied sich ein Teil der Substanz in Gestalt von in Alkohol schwer löslichem Kaliumsalz aus, der andere Teil der Substanz blieb dagegen in der Lösung. Aus dem letzten konnte ich keine Substanz in analysierbarem Zustande gewinnen, da beim Umkrystallisieren nur immer ein Gemenge von schwer zu trennenden Substanzen erhalten wurde und die Menge dieser Substanz nur sehr klein war.

Aus dem ausgeschiedenen Kaliumsalze wurden, nach seiner Spaltung mit Salzsäure und dem Umkrystallisieren aus Methyl- und Aethylalkohol, das Heptamethyl-Dikämpherol und das Pentamethyl-Kämpherol erhalten.

Das Heptamethyl-Dikämpherol ist in Methylalkohol schwer löslich und krystallisiert daraus in schönen, flachen Nadeln von greller, rein gelber Farbe mit starkem Glanze und mit starker Lichtbrechung (Irisieren). Sein Schmelzpunkt liegt bei 144—145°. Sein Krystallwasser entweicht beim Erhitzen auf 106°.

1. 0,1242 g verloren 0,0016 g H_2O.
2. 0,1167 g verloren 0,0012 g H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{37}H_{34}O_{12} + \frac{1}{2}H_2O$:
H_2O	1,29	1,03	1,33%

1. 0,1226 g getrockneter Substanz gaben 0,2977 g CO_2 und 0,0558 g H_2O.
2. 0,1155 g getrockneter Substanz gaben 0,2800 g CO_2 und 0,0522 g H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{15}H_8O_6(CH_3)_2 . C_{15}H_5O_6(CH_3)_5$:
C	66,23	66,12	66,24%
H	5,09	5,06	5,11%

Das Heptamethyl-Dikämpherol ist durch lose Verbindung eines Moleküls des Dimethyl-Kämpherols mit einem Molekül des Pentamethyl-Kämpherols gebildet worden. Dieselbe Zusammensetzung könnten auch andere Polymerisationsprodukte, z. B. von Tri- und Tetramethyl-Kämpherol, haben, jedoch nehme ich Di- und Pentamethyl-Kämpherol an, weil diese Substanzen von mir auch getrennt erhalten sind.

Daß die Flavonderivate Polymerisationsprodukte zu bilden fähig sind, wurde von mir schon einmal angezeigt[1]). Hier möchte ich nur ein besonders beweiskräftiges Beispiel aus der Arbeit von

[1]) Travaux de la Société d. Sciences phys. Chim., Kharkoff 1902.

Herzig anführen. Herzig[1]) hat aus den Kreuzbeeren die dipolymere Verbindung des Quercetins mit dem Rhamnetin erhalten, welche so weit beständig war, daß man sie ohne Spaltung in ihre Bestandteile acetylieren und äthylieren konnte; die dabei gewonnenen Produkte gaben einheitliche Krystallisationen und hatten konstanten Schmelzpunkt. Dieselbe Verbindung wurde von Herzig aus dem Quercetin und aus dem Rhamnetin synthetisiert, jedoch erwies sich dieselbe als weniger beständig.

Das Pentamethyl-Kämpherol löst sich leichter in Methylalkohol und schmilzt bei 155—156°. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren wurde es in kleinen, kurzen und dicken viereckigen, schiefen Prismen, die mitunter Drusen bilden, von kaum gelblicher Farbe erhalten; es enthält kein Krystallwasser.

0,1100 g gaben 0,2725 g CO_2 und 0,0554 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_5O_6(CH_3)_5$:
C 67,56	67,39%
H 5,63	5,66%

Die ganze Menge der Substanz betrug kaum 0,25 g und reichte daher nicht zur Methoxylbestimmung aus. Auf Grund dessen, daß das Pentamethyl-Kämpherol in Gestalt seines Kaliumsalzes ausgeschieden worden war, muß es mindestens ein freies Hydroxyl und einige im Phloroglucinkern eingetretene Methylgruppen enthalten.

Trotz des großen Unterschiedes in der Löslichkeit begleiten das Heptamethyl-Dikämpherol und das Pentamethyl-Kämpherol einander hartnäckig, indem sie nach dem Aeußeren zu urteilen, einheitliche Krystalle bilden. So wurde beim Umkrystallisieren des einheitlich scheinenden Heptamethyl-Dikämpherols etwas Pentamethyl-Kämpherol erhalten; dabei stieg sein Schmelzpunkt von 137° bis auf 144—145°.

Das Pentamethyl-Kämpherol wurde auch zuerst in Gestalt von großen Drusen aus fast weißen, bei 154° schmelzenden Nadeln erhalten; bei freiwilligem Verdunsten seiner alkoholischen Lösung bildeten sich bis 2 cm lange, dünne, viereckige Prismen von gelblicher Farbe mit demselben Schmelzpunkte. Diese Prismen gaben beim Umkrystallisieren das schon beschriebene Pentamethyl-Kämpherol und kleine Mengen blaßgelber, schön ausgebildeter kleiner Nadeln, die bei 121—124° schmolzen. Diese Nadeln spalteten sich nach der Umkrystallisation wieder in Heptamethyl-Dikämpherol und Pentamethyl-Kämpherol.

---

[1]) Monatsh. f. Ch. 10, 561 (1889).

Spaltung des Kämpherols mit Aetzalkali.

Zur Spaltung des Kämpherols mittels Aetzalkali wurden einige Verfahren ausprobiert. Gegen alkoholische Lösung des Natriumäthylats erwies sich das Kämpherol sehr beständig und ließ sich beim Kochen mit dieser nicht spalten. Etwas leichter vollzieht sich die Kämpherolspaltung bei zweistündigem Kochen mit 30%iger Kalilauge, jedoch bleibt auch hierbei noch der größte Teil des Kämpherols unverändert zurück. Als Spaltungsprodukte wurden bei dieser Reaktion p-Oxybenzoesäure erhalten und das Phloroglucin durch die Fichtenspan- und die Vanillinreaktion nachgewiesen. Bei dem Schmelzen des Kämpherols mit Kalihydrat wurde kein Phloroglucin mehr, wohl aber p-Oxybenzoesäure in Gestalt von verwitternden schönen Prismen vom Schmp. 208—210° erhalten. Dieselben Spaltungsprodukte des Kämpherols wurden auch von Perkin gefunden.

Die Einwirkung von schwacher Salpetersäure auf das Kämpherol.

Die schwache Salpetersäure greift das Kämpherol im Gegensatz zu den Alkalien sehr energisch an. 2 g Kämpherol wurden mit 50 ccm schwacher Salpetersäure (ca. 12%) auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einigen Minuten fing das Kämpherol an sich zu lösen; es entstand eine braune Lösung, die nach und nach gelb wurde, hierbei entwickelte sich Stickstoffdioxyd. Die Flüssigkeit wurde alsdann auf dem Wasserbade noch eine halbe Stunde erwärmt, um Stickstoffoxyde auszutreiben. Beim Erkalten krystallisierten aus der gelben Flüssigkeit rote Körnchen, welche gesammelt wurden, während die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt wurde. Nach dem Abdestillieren des Aethers und nach dem Umkrystallisieren des dabei gebliebenen Rückstandes aus heißem Wasser wurden wieder dieselben roten Körnchen erhalten. Diese Substanz zusammen mit der zuerst gewonnenen, lieferte, mehrmals aus Wasser umkrystallisiert, nur kaum gefärbte, sichelförmig gebogene, kleine Nadeln, die bei 180° schmolzen. In wässerigem Ammoniak gelöst, gaben diese Nadeln, nach dem Verjagen des Ammoniaküberschusses, mit Baryumchloridlösung einen dunkelroten, krystallinischen Niederschlag eines Baryumsalzes. Wegen der kleinen Menge der Substanz konnte dieselbe nicht analysiert werden; ungeachtet dessen kann man jedoch kaum bezweifeln, daß diese Substanz aus 3-Nitro-p-oxy-benzoesäure bestand, die unter den gleichen Bedingungen aus p-Oxybenzoesäure erhalten wird,

und von Barth[1]), Grieß[2]) und Diepolder[3]) untersucht worden ist.

Bei dem längeren Erwärmen der p-Oxybenzoesäure mit schwacher Salpetersäure erfolgt nach Diepolder nicht nur Nitrierung, sondern spaltet sich auch das Carboxyl ab, und tritt an seiner Stelle eine Nitrogruppe ein, so daß 1, 2, 4-Dinitrophenol entsteht, dessen Schmelzpunkt bei 114° liegt.

Aus der Mutterlauge wurde von mir, nach dem Auskrystallisieren der 3-Nitro-p-oxybenzoesäure, eine flüchtige Substanz mit den Eigenschaften dieses Dinitrophenols und mit dem Schmelzpunkte bei 115° erhalten. Außerdem wurden aus der Mutterlauge noch Rosetten aus grellgelben Körnchen bestehend, die keinen scharfen Schmelzpunkt zeigten, sowie Oxalsäure gewonnen.

Bei einem weiteren Vorversuche, der mit 0,5 g Kämpherol ausgeführt worden war, wurden 3-Nitro-p-oxybenzoesäure vom Schmp. 180—181°, Oxalsäure und eine Substanz erhalten, die in Wasser schwer löslichen Tafeln krystallisierte und bei 130—131° schmolz. Das Erwärmen wurde bei diesem Vorversuche nur bis zum Gelbwerden der Flüssigkeit fortgesetzt. Ein kleiner Unterschied in der Erhitzungsdauer auf dem Wasserbade übt somit einen bedeutenden Einfluß auf die Bildung jener oder anderer Reaktionsprodukte aus.

Diese Salpetersäurereaktion wird wegen des vorläufigen Mangels der Substanz später noch näher untersucht werden.

Pharm.-chem. Institut Marburg und Charkow.

---

[1]) Jahresb. Chem. 1866, 344.
[2]) Ber. 20, 408 (1887).
[3]) Ber. 29, 1756 (1896).

Aus der physiologisch-chemischen Abteilung des physiologischen Instituts zu Marburg.

Die Konstitution des Stachydrins.

Von R. Engeland.

(Eingegangen den 18. IX. 1909.)

Von A. von Planta[1]) wurde unter den Extraktivstoffen der Knollen von *Stachys tubifera* eine eigentümliche Base entdeckt, die von ihm und E. Schulze als Stachydrin bezeichnet und näher beschrieben wurde[2]). Später wurde derselbe Körper von E. Jahns[3]) auch in den Blättern von *Citrus vulgaris* aufgefunden. Ueber die Konstitution dieser Base, deren Analysenwerte am besten zu der Formel $C_7H_{13}NO_2$ stimmen, ist jedoch näheres nicht bekannt geworden. von Planta und E. Schulze fanden, daß das Stachydrin sämtliche Reaktionen des Betains gab, mit dem es auch darin übereinstimmt, daß es als freie Base neutral reagiert. Sie geben daher der Vermutung Ausdruck, daß es vielleicht ein höheres Homologes des Betains sein könne, dem dann natürlich die Formel $C_7H_{15}NO_2$ zukommen müßte. Jahns fand, daß das freie Stachydrin 1 Mol. Krystallwasser enthält. Genau so verhält sich bekanntlich das freie Betain. Von diesem unterscheidet es sich jedoch ganz wesentlich durch sein Verhalten bei der Destillation mit Kalilauge. Während nämlich Betain hierbei Trimethylamin abspaltet, liefert Stachydrin Dimethylamin[4]). Ferner konnte Jahns feststellen, daß das Stachydrin wie das Betain eine Karboxylgruppe enthält[4]); er vermutet daher, daß es sich vielleicht um ein Derivat der Angelikasäure handeln könne.

Die große Uebereinstimmung in den Reaktionen beider Körper läßt in der Tat vermuten, daß das Stachydrin doch in bezug auf seine Konstitution dem Betain sehr nahe steht, daß es ein Betain, d. h. eine erschöpfend methylierte Aminosäure sein muß. Diese Vermutung hat sich wirklich bestätigt. Nur liegt dem Stachydrin

---

[1]) Ber. 23, 1698.

[2]) Landwirtsch. Versuchsstation 40, 280; Ber. 26, 939; Arch. d. Pharm. 231, 305.

[3]) Ber. 29, 2065.

[4]) loc. cit.

nicht eine aliphatische, sondern eine zyklische Aminosäure zugrunde, nämlich die α-Pyrrolidinkarbonsäure. Das Stachydrin ist das „Betain" dieser nach den Untersuchungen von E. Fischer[1]) unter den Eiweißspaltungsprodukten in beträchtlicher Menge auftretenden zyklischen Aminosäure. Es ist also identisch mit der von R. Willstätter hergestellten n-Methylhygrinsäure[2]). Ihr kommt die gleiche empirische Formel zu wie dem Stachydrin, und in allen ihren Reaktionen und sonstigen Eigenschaften zeigt sie die größte Uebereinstimmung mit dem Stachydrin. Für mich lag es nahe, die n-Methylhygrinsäure in dieser Richtung einer vergleichenden Untersuchung zu unterziehen, da mir größere Mengen aus der Aufarbeitung von Eiweißspaltungsprodukten zur Verfügung standen.

Das Chlorid der n-Methylhygrinsäure ist wie das des Stachydrins in Wasser und kaltem absoluten Alkohol leicht löslich. Es zeigt alle Fällungsreaktionen des Betains, jedoch ist sein sofort krystallisierendes Quecksilberchloriddoppelsalz auch in Wasser sehr schwer löslich; genau so beschreiben von Planta und E. Schulze das Quecksilberdoppelsalz des Stachydrins.

Beim Eindampfen mit konzentrierter Kalilauge liefert die n-Methylhygrinsäure, wie ihre Konstitution erwarten läßt, Dimethylamin. Die Destillation, die Jahns mit dem Stachydrin vornahm, ergab ein Resultat, das damit in völliger Uebereinstimmung stand.

Das Chloraurat ist in Wasser schwer löslich; es krystallisiert in rhombischen Blättchen. Beim Lösen in kochender verdünnter Salzsäure schmilzt es zunächst zu einem Oel zusammen. Den Schmelzpunkt fand ich wechselnd. Mehrmals bei 217—218°. Doch habe ich aus Kasein ein Präparat erhalten, das völlig analysenrein ist — Au berechnet 40,8%, gefunden 40,8% — und bei 209° unter Aufschäumen schmolz. Ein analysenreines Präparat aus Elastin — berechnet Au = 40,8%, gefunden Au = 40,8% (0,1007 g Substanz: 0,0411 g Au) — schmolz bei 205—206°. Das deckt sich ziemlich mit den Angaben von von Planta und Schulze, sowie von E. Jahns bezüglich des Schmelzpunktes des Stachydrinaurats.

Schließlich habe ich auch noch das Chloroplatinat zum Vergleich hergestellt und zwar aus dem Chlorid der n-Methylhygrinsäure, das ich aus analysenreinem (Au = 40,8%) Goldsalz gewonnen hatte. Es erwies sich als unlöslich in Alkohol, sehr leicht

[1]) H. S. 33, 151.
[2]) Ber. 33, 1166.

löslich aber in kaltem Wasser. Aus letzterem krystallisiert es in schönen rhombischen Krystallen, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten.

0,2207 g Substanz verloren bei 110° 0,0102 g H_2O.

Berechnet für $(C_7H_{14}NO_2)_2PtCl_6 + 2H_2O$:	Gefunden:
H_2O 4,9	4,6%

Also auch hier völlige Uebereinstimmung mit dem Stachydrin; das gleiche gilt für die Krystallform.

Das Chloroplatinat des Stachydrins ist von K. von Haushofer krystallographisch untersucht worden. Herr Privatdozent Dr. Schwantke hatte die Güte auf meine Bitte das Platinat der n-Methylhygrinsäure einer vergleichenden Messung zu unterziehen, wofür ich ihm hier meinen besonderen Dank aussprechen möchte. Ich lasse seine Angaben folgen:

„Die Krystalle sind von derselben Form und Kombination, wie die von K. von Haushofer[1]) beschriebenen, und die gemessenen Winkel stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den von von Haushofer angegebenen überein. An der Identität beider Substanzen ist also nicht zu zweifeln."

Es ist demnach das Stachydrin dem Betain an die Seite zu stellen, es ist wie dieses eine vollkommen methylierte Aminosäure. Beide leiten sie sich ab von bekannten Spaltungsprodukten der Proteinstoffe. Nun ist das Betain in beträchtlicher Menge unter den Extraktivstoffen sehr zahlreicher Pflanzen nachgewiesen; ferner findet sich dasselbe auch in großen Mengen unter den Extraktivstoffen verschiedener daraufhin untersuchter niederer Tiere, während bei höheren Tieren höhere Homologe desselben nachgewiesen sind. Es liegt daher sehr nahe, das Betain und die ihm nahestehenden Körper mit dem Eiweißstoffwechsel, bezw. mit der biologischen Eiweißsynthese in Verbindung zu bringen. Man könnte sich leicht vorstellen, daß eine sukzessive Wanderung der Methylgruppen vom Stickstoff in den Stamm stattfindet und so die höheren Aminosäuren aus ihren niederen Homologen hervorgehen. Für zyklische Amine und Pyridin ist ja eine derartige Umlagerung unter dem Einfluß hoher Temperatur schon lange bekannt. Daß Methylierungen, besonders solche am Stickstoff, im lebenden Organismus, namentlich dem der Pflanze, eine bedeutende Rolle spielen, geht daraus hervor, daß unter den Extraktivstoffen der Pflanzen zahlreiche am Stickstoff und auch an phenolischen Hydroxylen methylierte Körper auftreten; so das Trigonellin,

[1]) Ber. 26, 941.

das Methylpyridinammoniumhydroxyd, das auch bei Tieren[1]) nämlich in den Nordsee-Garneelen *(Crangon vulgaris)* aufgefunden worden ist, ferner eine sehr große Anzahl von Alkaloiden; ich nenne nur das Nikotin, Morphin, die Tropaalkaloide, sowie das seiner Konstitution nach dem Stachydrin so nahestehende Hygrin. Möglicherweise sind daher die Alkaloide nicht, wie bisher, als Endprodukte des Eiweißstoffwechsels, sondern vielmehr als intermediäre Produkte desselben aufzufassen. Als bemerkenswerte Stütze für diese Auffassung kann ich anführen, daß es mir gelungen ist, durch Methylierung eines Gemenges von Eiweißspaltungsprodukten bei erhöhter Temperatur unter Druck eine Reihe hochmolekularer, zum Teil sehr kohlenstoffreicher und stickstoffarmer — zwei davon waren auch sauerstoffrei — Basen zu gewinnen. Durch die gute Krystallisationsfähigkeit ihrer sehr schwerlöslichen Goldchloriddoppelsalze, sowie ihre sonstigen Reaktionen, erinnern diese Körper sehr lebhaft an die Pflanzenalkaloide. Ich werde auf diese Verhältnisse in einer späteren Abhandlung ausführlicher eingehen.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

222. Ueber methylierte Guanidine[2]).

Von Dr. med. et phil. Martin Schenck.

Obwohl die Literatur über das Guanidin und seine Derivate eine sehr umfangreiche ist, sind doch unsere Kenntnisse speziell über die Methylverbindungen dieser Base noch einigermaßen lückenhaft. Wie das Guanidin selbst, haben aber auch seine Methylabkömmlinge nicht nur vom allgemein chemischen Standpunkte, sondern speziell für die physiologische Chemie Interesse.

Seit den Untersuchungen Brieger's[3]) über die Ptomaine wissen wir, daß Methylguanidin bei der Fäulnis von Pferdefleisch sich bildet, auch in Kulturen von Kommabazillen auf Rindfleisch[4]),

---

[1]) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußmittel, Bd. 14, 688.
[2]) Inaugural-Dissertation, Marburg 1907.
[3]) Brieger, Ptomaine III, 34.
[4]) Berl. Klinische Wochenschr. 1887, No. 44.

sowie in Kaninchen, die an Septicaemie zugrunde gegangen waren[1]), ließ es sich nachweisen. Besonders bemerkenswert ist aber, daß in jüngster Zeit Methylguanidin auch im Fleischextrakt[2]) und im Harn von Mensch, Pferd und Hund[3]) nachgewiesen wurde. Daneben findet sich im Hundeharn wahrscheinlich noch ein zweifach methyliertes Guanidin[4]).

Werfen wir einen Blick auf die Methoden, mit deren Hilfe man Methylderivate des Guanidins erhalten hat, so ist zunächst die Bildung von Monomethylguanidin beim Kochen einer Kreatinlösung mit Quecksilberoxyd oder mit Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure nach Dessaignes[5]) zu erwähnen. Dessaignes, welcher der Entdecker dieser Base ist, gab derselben den Namen „Methyluramin". Auch bei der Oxydation von Kreatinin mit Kaliumpermanganat[6]) entsteht Methylguanidin. Weiterhin wurde diese Verbindung gewonnen von Erlenmeyer[7]) aus Cyanamid und Methylamin, von Tawildarow[8]) aus Methylcyanamid und Chlorammonium, sowie endlich in neuerer Zeit von Emil Fischer[9]) bei der Oxydation von 1,7-Dimethylguanin. In allen diesen Fällen handelt es sich, wie später dargelegt werden wird um ein und dasselbe Methylguanidin, nämlich um dasjenige, das durch Ersatz eines Wasserstoffatoms einer der beiden Amidogruppen vom Guanidin abzuleiten ist, dem also die Formel

$$NH:C<\begin{matrix}NH.CH_3\\NH_2\end{matrix}$$

zukommt. Allerdings macht Erlenmeyer (a. a. O.) die Angabe, daß das Platindoppelsalz seines synthetischen Methylguanidins eine andere Krystallform (klinorhombisch) gehabt habe, als von Dessaignes (Prismen) und Senarmont[10]) (Rhomboeder)

---

[1]) Hoffa, Sitz.-Ber. d. phys. med. Ges. zu Würzburg 1889, S. 96.

[2]) Kutscher, Ztschr. f. Nahr.- u. Genußm. X, S. 537. — Gulewitsch, Ztschr. f. physiol. Chem. **47**, S. 471.

[3]) Kutscher und Lohmann, Ztschr. physiol. Chem. **49**, S. 86. — Achelis, ibid. **50**, S. 10.

[4]) Kutscher und Lohmann, Ztschr. physiol. Chem. **48**, S. 422. — Achelis, ibid. **50**, S. 10.

[5]) Dessaignes, Ann. d. Chem. **92**, 407; **97**, 340.

[6]) Neubauer, Ann. d. Chem. **119**, 46.

[7]) Ber. d. d. chem. Ges. **3**, 896.

[8]) Tawildarow, ibid. **5**, 477.

[9]) E. Fischer, ibid. **30**, 2414.

[10]) Senarmont, Jahresb. Chem. 1857, S. 542, Anm.

angegeben worden ist. Später hat jedoch Tatarinoff[1]), der die Chloroplatinate und Golddoppelsalze sowohl von dem synthetischen Methylguanidin (aus Cyanamid und Methylamin) wie von dem aus Kreatin erhaltenen Körper (Methyluramin) durch Haushofer messen ließ, festgestellt, daß beide Methylguanidine identisch sind. Die Chloroplatinate krystallisieren nach Haushofer klinorhombisch, die Golddoppelsalze rhombisch. Tawildarow (l. c.) gibt als Krystallform des Platindoppelsalzes seines aus Methylcyanamid und Chlorammonium erhaltenen Produktes schiefe Rhomben an.

Das andere theoretisch mögliche Monomethylguanidin[2]), das durch Ersatz des Wasserstoffatoms der Imidogruppe vom Guanidin abzuleiten wäre, dem also die Formel

$$CH_3N:C<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$$

zukäme, ist bisher noch nicht dargestellt worden.

Von den zweifach methylierten Guanidinen sind im ganzen drei Isomere möglich, zwei unsymmetrische Formen und eine symmetrische:

$$NH:C<\begin{matrix}N(CH_3)_2\\NH_2\end{matrix} \quad (I) \qquad CH_3N:C<\begin{matrix}NH.CH_3\\NH_2\end{matrix} \quad (II) \qquad NH:C<\begin{matrix}NH.CH_3\\NH.CH_3\end{matrix}. \quad (III)$$

Von diesen Dimethylguanidinen ist die unsymmetrische Form I von Tatarinoff[3]) und Erlenmeyer[4]) aus Cyan-

---

[1]) Tatarinoff, ibid. 1879, S. 333; vergl. auch Haushofer, ibid. 1878, S. 351.

[2]) Es soll hier abgesehen werden von den ebenfalls theoretisch möglichen Guanidinabkömmlingen, bei denen die beiden Amidogruppen verschieden stark belastet sind und die demnach (ebenso wie das Benzaldoxim und ähnliche Körper) in einer Syn- und Anti-Form existieren müßten, z. B. Monomethylguanidin:

$$H_2N.C(=NH).NHCH_3 \quad \text{und} \quad H_2N.C(-HN-).NHCH_3$$

Derartige Isomerien sind bisher beim Guanidin noch nicht beobachtet worden, vielleicht mit alleiniger Ausnahme der Pikrinsäureverbindung desselben: v. Cordier, Centralbl. 1906, I., S. 340 u. Monatsh. f. Chem. 27, 1906, S. 697. — Vgl. auch die Bemerkung von Gulewitsch über das Pikrat des Methylguanidins (l. c. S. 474).

[3]) Tatarinoff, Jahresber. Chem. 1879, S. 401.

[4]) Erlenmeyer, Ber. d. d. chem. Ges. 14, S. 1868.

amid und Dimethylamin gewonnen worden, während die symmetrische (III) von Erlenmeyer[1]) durch Einwirkung von Monomethylamin auf Jodcyan erhalten wurde. Krystallmessungen der Golddoppelsalze beider Formen liegen von Haushofer[2]) vor: das unsymmetrische Goldsalz krystallisiert danach rhombisch, das symmetrische monosymmetrisch. Das unsymmetrische Dimethylguanidin (II) ist noch nicht bekannt. Bei dem von Kutscher und Lohmann (l. c.) im Hundeharn aufgefundenen Produkt handelt es sich wahrscheinlich um eine der beiden unsymmetrischen Formen.

Dreifach und höher methylierte Guanidine sind in der Literatur bisher nicht verzeichnet.

Im folgenden soll über eine Reihe von Untersuchungen berichtet werden, die angestellt wurden, um zu weiteren Methylderivaten des Guanidins zu gelangen.

Zunächst lag es nahe, das Guanidin selbst einer direkten Methylierung mit Jodmethyl bezw. Dimethylsulfat zu unterwerfen, ein Versuch, der bisher noch nicht zur Ausführung gelangt ist. Sodann bot sich in dem zuerst von Thiele[3]) dargestellten Guanidinsilber eine Möglichkeit, durch Behandeln dieser Verbindung mit Jodmethyl methylierte Guanidine zu gewinnen.

Zur Identifizierung der bei genannten Reaktionen gebildeten Methylguanidine habe ich die Darstellung des symmetrischen Dimethylguanidins nach Erlenmeyer (l. c.) wiederholt und diese Verbindung ebenso wie das aus Cyanamid und Methylamin erhältliche Monomethylguanidin in die entsprechenden Platin- und Golddoppelsalze verwandelt. Symmetrisches Trimethylguanidin wurde als Vergleichsobjekt durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Dimethylsulfoharnstoff in alkoholischer Methylaminlösung dargestellt.

Schließlich habe ich das von Korndörfer[4]) zuerst dargestellte δ-Methylglykocyamidin einer Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen und das dabei resultierende Methylguanidin mit demjenigen verglichen, das bei der gleichen Behandlung des Kreatinins sich bildet.

---

[1]) Erlenmeyer, ibid.
[2]) Haushofer, Jahresb. Chem. 1882, S. 364.
[3]) Thiele, Ann. d. Chem. 302, S. 334.
[4]) Korndörfer, Arch. d. Pharm. 1904, S. 634.

A. Einwirkung von Jodmethyl auf freies Guanidin.

Die ersten, in der angedeuteten Richtung ausgeführten Versuche betrafen die Einwirkung von Jodmethyl auf freies Guanidin in methylalkoholischer Lösung, und zwar wurde hierbei zunächst auf 1 Mol. freie Base etwas mehr als 1 Mol. Jodmethyl angewendet. Da das freie Guanidin eine starke Base ist, die bereits aus der Luft begierig Kohlensäure anzieht, so wurde bei dem Operieren damit hierauf entsprechende Rücksicht genommen.

I. Zur Darstellung des freien Guanidins wurde Guanidinkarbonat zunächst in das Sulfat übergeführt und letzteres alsdann durch Kalilauge zerlegt. 7,6 g kohlensaures Guanidin wurden zu diesem Zwecke in wenig Wasser gelöst und diese Lösung mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisiert. Die Flüssigkeit wurde hierauf auf dem Wasserbade stark eingeengt, bis das gebildete Sulfat anfing auszukrystallisieren. Alsdann wurde methylalkoholische Kalilauge (ca. 10% ige Lösung), nach Ermittelung des Titers, in berechneter Menge zugesetzt und das Gemisch auf dem Dampfbad einige Zeit erwärmt. Als Gefäß verwendete ich ein Erlenmeyer-Kölbchen mit lose aufgesetztem Stopfen. Schließlich wurde vom Kaliumsulfat rasch abgesaugt und das Filtrat, das sich frei von Schwefelsäure erwies, im Vakuum bis auf ein kleines Volumen (ca. 15—20 ccm) eingeengt. Diese eingeengte Lösung wurde mit 15 g Methyljodid im Volhard'schen Rohr eingeschlossen und das Gemisch ca. 4 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt reagierte nach dieser Zeit nicht mehr alkalisch. Nunmehr wurde das Reaktionsgemisch in einem Becherglase auf dem Wasserbad bis fast zur Trockene eingeengt, der Rückstand hierauf mit gewöhnlichem Alkohol aufgenommen, die erzielte Lösung vom Ungelösten (KJ) abfiltriert und das Filtrat durch vorsichtiges Verjagen des Alkohols auf dem Wasserbad stark konzentriert. Bei dem Erkalten schieden sich alsdann stark braun gefärbte Krystallmassen aus (Krystallisation a). Ein Teil der Mutterlauge von dieser Krystallisation wurde durch Zusatz von wenig schwefliger Säure von den braungefärbten Perjodiden, die sich beim Verdünnen mit Wasser ausschieden, befreit und zugleich entfärbt. Alsdann wurde mittels frisch gefällten Chlorsilbers das Jod entfernt, die Lösung des gebildeten Chlorids vom ausgeschiedenen Jodsilber abfiltriert, letzteres mit heißem Wasser gut ausgewaschen, Filtrat und Waschwasser vereinigt und eingeengt. Ein Teil dieser eingeengten Lösung wurde mit wässeriger Platinchloridlösung, ein anderer Teil mit wässeriger Goldchloridlösung versetzt. Aus der

Platinlösung schieden sich nach einigem Stehen Krystalle verschiedener Form aus: kleine reguläre, die aus Kaliumplatinchlorid bestanden, und größere tafelförmige, die sich leicht durch Auslesen trennen ließen. Die tafelförmigen Krystalle wurden im Exsikkator getrocknet, sie zeigten den Schmp. 195—196° (unscharf); eine Platinbestimmung der bei 100° getrockneten Substanz (wobei nur eine geringe Gewichtsabnahme erfolgte) ergab 34,19% Pt.

0,2504 g Substanz gaben 0,0856 g Pt.

Gefunden 34,19% Pt. Berechnet für Monomethylguanidinplatindoppelsalz: 35,04%; für die entsprechende Dimethylverbindung 33,36%.

Das Platindoppelsalz des aus Cyanamid und Methylamin erhaltenen Methylguanidins besitzt, wie ich später feststellte, den Schmp. 195°, dasjenige des symmetrischen Dimethylguanidins (s. später) schmilzt nur wenige Grade höher, 197—198°. Beide Schmelzpunkte sind übrigens nicht ganz scharf. Es handelte sich also bei dem analysierten Platinsalz höchstwahrscheinlich um ein Gemenge von Monomethylguanidin und symmetrischem Dimethylguanidin. Ein Gemisch von symmetrischem Chloroplatinat mit dem Platinsalz des Guanidins selbst (verlangter Wert 36,90% Pt) kommt deshalb nicht in Frage, weil der Schmelz- bezw. Zersetzungspunkt von Guanidinchloroplatinat sehr hoch: 271—273° (unscharf) liegt, der Schmelzpunkt der Dimethylverbindung daher hätte erheblich modifiziert werden müssen.

Aus der erwähnten Goldlösung schieden sich ebenfalls alsbald Krystalle von nadelförmiger Gestalt, teils feinere, teils derbere aus. Die feinen Nadeln begannen, im Schmelzröhrchen erhitzt, bei ca. 238° sich zu schwärzen, waren aber selbst bei 250° noch nicht vollständig geschmolzen, die gröberen Krystalle zeigten den Schmp. 200—202°. Da es aber nicht möglich war, auch nicht nach dem Umkrystallisieren, beide Formen genügend voneinander zu trennen, so wurden sie wieder in Lösung gebracht und mit der Mutterlauge vereinigt. Aus der Goldlösung wurde dann, behufs Darstellung des in größeren Krystallen erhältlichen Platindoppelsalzes, das Gold mit Schwefelwasserstoff entfernt, das Filtrat vom Schwefelgold nebst Waschwasser eingeengt und mit Platinchlorid versetzt. Diese Platinlösung wurde mit der Mutterlauge der bereits analysierten Krystalle vereinigt.

Da die früher erwähnten stark braun gefärbten Krystallmassen (Krystallisation a) auch nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol ihre braune Farbe beibehielten und sich infolgedessen zunächst für die Analyse als ungeeignet erwiesen, wurden

sie in dem noch übrig gebliebenen Hauptteil ihrer Mutterlauge von neuem gelöst und die Lösung mit Wasser verdünnt, wodurch sich braun gefärbte, ölige Perjodide ausschieden. Letztere wurden durch Erwärmen mit wenig schwefliger Säure farblos in Lösung gebracht und hierauf das Jod durch Behandeln mit frisch gefälltem Silberchlorid entfernt. Das Filtrat vom Jodsilber und das Waschwasser wurden eingeengt, mit Platinchlorid versetzt und diese Lösung den bereits früher vereinigten hinzugefügt. Durch Verdünnen mit wenig Wasser und Erwärmen auf dem Dampfbade wurden bereits ausgeschiedene Krystalle wieder aufgelöst und die Lösung dann zur Krystallisation beiseite gestellt. Es schieden sich nunmehr nach einigem Stehen, außer geringen Mengen von Kaliumplatinchlorid, im wesentlichen zwei Formen aus: dunkler gefärbte Tafeln von rhombischer Gestalt und hellere derbe Nadeln. Beide Formen wurden ausgelesen, hierauf jede für sich umkrystallisiert und im Exsikkator getrocknet. Die Tafeln zeigten den Schmelzpunkt 197°.

0,3353 g Substanz verloren bei 100° nichts an Gewicht und gaben 0,1118 g Pt.

Gefunden: 33,34% Pt. Berechnet für Dimethylguanidinchloroplatinat: 33,36%.

Der Schmelzpunkt dieses Doppelsalzes stimmt ebenfalls mit dem des symmetrischen Dimethylguanidinchloroplatinats überein.

Die als zweite Form erhaltenen Nadeln begannen, im Schmelzröhrchen erhitzt, bei 262° sich allmählich zu zersetzen; bei 272° war die Zersetzung vollständig.

0,1220 g der bei 100° mit nur geringem Gewichtsverlust getrockneten Substanz gaben 0,0451 g Pt.

Gefunden: 36,97%. Berechnet für Guanidinchloroplatinat: 36,90% Pt.

Der hohe Zersetzungspunkt (272°) dieses Doppelsalzes wies ebenfalls auf das Chloroplatinat von unverändertem Guanidin hin. Außer den analysierten Tafeln und Nadeln hatten sich aus der Platinlösung noch andere weniger charakteristische Krystalle vom Schmp. 184—186° ausgeschieden, die aber wegen ihres nicht einheitlichen Charakters und ihrer geringen Menge nicht zur Analyse kamen. Die Mutterlauge obiger Platindoppelsalze wurde behufs Ueberführung in das schwerer lösliche Golddoppelsalz durch H_2S vom Platin befreit, das Filtrat vom Schwefelplatin nebst Waschwasser eingeengt und mit Goldchloridlösung versetzt. Die beim ruhigen Stehen sich ausscheidenden nadelförmigen Krystalle zeigten

den unscharfen Schmp. 240°, während das Goldsalz des Guanidins bei 275—278° sich zersetzt, der Schmelzpunkt des Methylguanidinaurats bei 198—200°, derjenige des symmetrischen Dimethylguanidingoldsalzes bei 122° liegt. Es handelte sich im vorliegenden Fall also wahrscheinlich um ein Gemenge verschiedener Salze, wofür auch das nicht ganz einheitliche Aussehen der Nadeln sprach. Die Mutterlauge der Nadeln wurde bei diesem Versuch nicht weiter untersucht.

II. Bei einem zweiten Versuch der direkten Methylierung des Guanidins verwendete ich zur Darstellung der freien Base methylalkoholische Barytlösung, ferner wurde zur Methylierung diesmal ein beträchtlicher Ueberschuß von Jodmethyl (auf 1 Mol. Guanidin etwas mehr als 3 Mol. Jodmethyl) in Anwendung gebracht. 7,6 g Guanidinkarbonat (= 5 g freies Guanidin) wurden zu diesem Zwecke wieder mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, die Lösung zur Trockene verdunstet und der Rückstand mit möglichst wenig Wasser aufgenommen. Dann wurde die Flüssigkeit in ein Einschmelzrohr gebracht, eine genau berechnete Menge ca. 10%iger methylalkoholischer Barytlösung — der Gehalt war durch Titrieren ermittelt worden — sowie 38,0 g Methyljodid hinzugefügt und das zugeschmolzene Rohr 3½—4 Stunden im Dampfbad erhitzt. Alsdann wurde vom schwefelsauren Baryum abfiltriert und das braun gefärbte Filtrat vorsichtig bis zur Krystallisation konzentriert. Die Mutterlauge der ersten Krystallisation lieferte durch vorsichtiges weiteres Einengen noch eine zweite Krystallisation. Beide Krystallisationen wurden nochmals in wenig Wasser gelöst, die Lösung, zur Entfärbung und Zersetzung von Perjodiden, mit wenig schwefliger Säure versetzt und alsdann zur Krystallisation beiseite gestellt. Die ausgeschiedenen Krystalle, die noch schwach braun gefärbt waren, wurden analysiert.

0,2501 g Substanz, bei 100° ohne Gewichtsverlust getrocknet, gaben 0,3104 g AgJ.

Gefunden: 67,06% J. Berechnet für jodwasserstoffsaures Guanidin: 67,83% Jod, für Monomethylguanidin: 63,10%, für Dimethylguanidin: 58,99%.

Es handelte sich bei den vorliegenden Krystallen also im wesentlichen um das Hydrojodid des unveränderten Guanidins.

Die Mutterlauge der beiden ersten Krystallisationen wurde mit Wasser verdünnt, zur Zersetzung der Perjodide mit wenig schwefliger Säure unter Erwärmen versetzt und das Jod alsdann durch frisch gefälltes Chlorsilber entfernt. Das Filtrat vom Jod-

silber nebst Waschwasser wurde eingeengt und das beim Abkühlen sich langsam in nadelförmigen Krystallen ausscheidende Chlorid nach dem Trocknen bei 100°, wobei keine wesentliche Gewichtsabnahme eintrat, analysiert.

0,4010 g Substanz lieferten 0,5690 g AgCl.

Gefunden: 35,09% Cl. Berechnet für die Chlorhydrate des Guanidins: 37,08%, des Monomethylguanidins: 32,34%, des Dimethylguanidins: 28,67% Cl.

Es lag also auch hier ein Gemisch von Hydrochloriden, hauptsächlich aber das des unveränderten Guanidins, vor.

Der nicht analysierte Teil des Chlorids wurde wieder in seiner Mutterlauge gelöst, diese mit dem Filtrat der Jodbestimmung — es war beim Ausfällen des Jodsilbers nur schwach mit Salpetersäure angesäuert worden — vereinigt und zur Trockene verdunstet. Einen Teil des Rückstandes löste ich in wenig Wasser auf und gab Platinchloridlösung zu. Beim Stehen der Lösung schieden sich allmählich, neben geringen Mengen wenig charakteristischer Krystalle, gut ausgebildete Formen aus, die Aehnlichkeit zeigten mit rhombischen Doppelpyramiden. Sie wurden ausgelesen und analysiert.

0,4328 g Substanz verloren bei 100° nichts an Gewicht und gaben 0,1596 g Pt.

Gefunden: 36,88% Pt. Berechnet für Guanidinchloroplatinat: 36,90% Pt.

Der Schmelz- bezw. Zersetzungspunkt war unscharf; derselbe lag bei 255—263°. (Guanidinplatindoppelsalz zersetzt sich bei 271—273°.)

Aus der Mutterlauge schieden sich auf wiederholten Zusatz von Platinchlorid beim langsamen Verdunsten noch zahlreiche Krystalle von ähnlicher Gestalt, wie die analysierten, ab mit dem hohen Zersetzungspunkt von ca. 260°.

Nach diesen Beobachtungen kann es sich bei Versuch II nur um eine sehr geringe Einwirkung des Jodmethyls auf das Guanidin gehandelt haben. Ich habe daher diesen Versuch unter etwas anderen Bedingungen wiederholt.

III. Das wie oben dargestellte, zur Trockene verdunstete Guanidinsulfat wurde mit möglichst wenig Wasser aufgenommen und diese Lösung hierauf mit der berechneten Menge methylalkoholischer Barytlösung im Erlenmeyer-Kölbchen einige Zeit auf dem Dampfbade erwärmt. Das Filtrat vom schwefelsauren Baryum, welches sich frei von Schwefelsäure erwies, wurde zunächst im Vakuum bei gelinder Wärme konzentriert und dann auf dem

Dampfbade im offenen Schälchen bis fast zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wurde hierauf mit Methylalkohol wieder aufgenommen, wobei ein Teil desselben als kohlensaures Guanidin ungelöst blieb, und die filtrierte methylalkoholische Lösung (ca. 20—25 ccm) alsdann mit 38 g Jodmethyl 4—5 Stunden im Einschmelzrohr im Dampfbad erhitzt. Das braun gefärbte Reaktionsprodukt befreite ich durch Verdunsten auf dem Wasserbade vom Methylalkohol und Jodmethyl und nahm hierauf den Rückstand mit Wasser auf. Alsdann wurden in der bereits mehrfach erwähnten Weise die Perjodide zersetzt, das Jod durch AgCl entfernt und das Filtrat vom Jodsilber stark eingeengt. Auf Zusatz von Goldchloridchlorwasserstoff schieden sich alsbald lange nadelförmige Krystalle von Guanidingoldchlorid aus, die den Schmelzpunkt 272° zeigten und bei der Analyse 48,98% Gold lieferten.

0,4108 g Substanz verloren bei 100° nichts an Gewicht und gaben 0,2012 g Gold.

Gefunden: 48,98% Au. Berechnet für Guanidinaurat: 49,4% Au (Zersetzungspunkt 275—278°).

Auch aus der Mutterlauge schieden sich auf erneuten Zusatz von Goldchlorid wiederholt noch reichliche Krystalle von nadelförmiger Gestalt aus, die alle annähernd den hohen Zersetzungspunkt des Guanidindoppelsalzes zeigten.

In der Hoffnung, mit den meist charakteristischer krystallisierenden Chloroplatinaten besser zum Ziel zu kommen, entfernte ich aus der Mutterlauge der verschiedenen Krystallisationen das Gold durch Schwefelwasserstoff und versetzte das Filtrat vom Schwefelgold, nach dem Verjagen des H_2S und starkem Einengen, mit Platinchloridlösung. Die sich langsam ausscheidenden Krystalle zeigten verschiedene Gestalt: teils lange feine Nadeln, teils kurze derbere, teils breitere Stücke, matt oder durchsichtig; auch als rosettenartige, blätterige Gebilde kamen die Krystalle zur Ausscheidung. Alle diese Formen zeigten einen sehr hohen Zersetzungspunkt (zwischen 260 und 270°; Guanidinchloroplatinat: 271—273°). Eine der letzten Krystallisationen habe ich analysiert:

0,2003 g der bei 100° ohne wesentlichen Gewichtsverlust getrockneten Substanz gaben 0,0735 g Pt.

Gefunden: 36,70% Pt. Berechnet für Guanidinchloroplatinat: 36,90% Pt.

Schließlich zeigten sich aber in der Platinlösung auch geringe Mengen tafelförmiger Krystalle von rhombischem Aussehen, die sorgfältig ausgelesen wurden. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle lag zwischen 194—198°.

0,1620 g Substanz verloren bei 100° nichts an Gewicht und gaben 0,0556 g Pt.

Gefunden: 34,32% Pt. Berechnet für Monomethylguanidinchloroplatinat: 35,04%, für die entsprechende Dimethylverbindung: 33,36% Pt.

Obwohl die Krystalle ziemlich einheitlich aussahen, lag demnach doch ein Gemenge zweier Salze vor. Eine Beimischung von Guanidinchloroplatinat zu dem Platindoppelsalz des Dimethylguanidins war ausgeschlossen, da hierdurch eine wesentliche Beeinflussung des Schmelzpunktes hätte stattfinden müssen (siehe früher). Demnach handelte es sich höchstwahrscheinlich um eine Mischung von einfach und symmetrisch-zweifach methyliertem Guanidindoppelsalz, deren Schmelzpunkte, wie bereits früher erwähnt, sehr nahe beieinander liegen. Vielleicht käme auch ein isomorphes Gemisch gleicher Moleküle der Mono- und Dimethylverbindung in Betracht, da ein derartiges Produkt von der Formel $(C_2H_7N_3.HCl)_2PtCl_4 + (C_3H_9N_3.HCl)_2PtCl_4$ 34,18% Pt verlangt.

In der Mutterlauge der analysierten Verbindung fanden sich nach längerem Stehen neben reichlichen Mengen nadelförmiger, aus Guanidinchloroplatinat bestehender Krystalle auch noch vereinzelte Formen der eben beschriebenen Art. Auch bei diesem Methylierungsversuch war daher die Einwirkung des Jodmethyls auf das Guanidin nur eine geringfügige gewesen.

IV. Ich bin daher zu der zuerst angewandten Methode der Methylierung des Guanidins zurückgekehrt, bei welcher ich die freie Base durch Einwirkung methylalkoholischer Kalilauge auf Guanidinsulfat darstellte. Ich habe diesen Versuch unter den gleichen Bedingungen, wie früher, wiederholt, mit dem alleinigen Unterschied, daß ich diesmal einen größeren Ueberschuß von Jodmethyl (etwas mehr als 3 Mol. auf 1 Mol. Guanidin) zur Anwendung brachte. Auf 5 g freie Base kamen 38 g Jodmethyl, nicht, wie oben, 15 g zur Anwendung. Die schließlich vom Jodsilber abfiltrierte Flüssigkeit wurde nebst Waschwasser stark eingeengt und mit Goldchloridlösung versetzt. Es schieden sich wieder reichliche Mengen eines in schönen Nadeln krystallisierenden Goldsalzes aus, die sich bei 273° zersetzten. Auch der Goldwert dieser Krystalle ließ darauf schließen, daß es sich dabei nur um Guanidinaurat, dem höchstens ganz geringe Mengen methylierter Produkte beigemengt sein konnten, handelte.

0,4342 g Substanz verloren bei 100° nichts an Gewicht und gaben 0,2130 g Au.

Gefunden: 49,06% Au. Berechnet für Guanidinaurat: 49,4%, für die Monomethylverbindung: 47,73%, für Dimethylguanidinaurat: 46,16% Au.

Auch die weiteren Krystallisationen, die auf öfters wiederholten Zusatz von Goldchlorid noch ausgeschieden wurden, zeigten alle annähernd den hohen Zersetzungspunkt des Guanidingoldsalzes. Aus demselben Grunde, wie bei der Beschreibung des dritten Versuches erörtert ist, wurde daher schließlich aus der Mutterlauge das Gold durch H_2S entfernt und die vom Schwefelgold abfiltrierte Lösung, nach Verjagen des H_2S und starkem Konzentrieren, mit Platinchlorid versetzt. Die zunächst auskrystallisierenden Massen, die verschiedene Formen: Nadeln und Blättchen, zeigten, erwiesen sich durch ihren hohen Zersetzungspunkt, sowie durch die Analyse noch als Guanidinchloroplatinat:

0,3320 g Substanz, bei 100° ohne wesentliche Gewichtsabnahme getrocknet, gaben 0,1228 g Pt.

Gefunden: 36,99% Pt. Berechnet für Guanidinplatindoppelsalz 36,90% Pt.

Dann traten etwas derbere dunklere Nadeln auf, die niedriger (unscharf) schmolzen bezw. sich zersetzten (255—257°). Eine Platinbestimmung:

0,3570 g Substanz gaben 0,1276 g Pt.

Gefunden: 35,74% Pt. Berechnet für Guanidin: 36,90%, für Monomethylguanidin: 35,04%, für Dimethylguanidin: 33,36% Pt

deutete darauf hin, daß es sich um ein Gemenge von Platindoppelsalz des Guanidins mit denen methylierter Produkte handeln mußte.

Schließlich ließen sich aber auch gut ausgebildete Tafeln von rhombischer Gestalt auslesen, deren Schmelzpunkt bei 195° lag und deren Platinwert zu Monomethylchloroplatinat stimmte:

0,4419 g Substanz gaben 0,1548 g Pt.

Gefunden: 35,03% Pt. Berechnet für Monomethylverbindung: 35,04% Pt.

Das Chloroplatinat des aus Cyanamid und Methylamin zu gewinnenden Monomethylguanidins schmilzt, wie früher erwähnt, ebenfalls bei 195°. Aus der Mutterlauge der zuletzt analysierten Krystalle ließen sich außer nadelartigen Formen von Guanidinplatindoppelsalz (nach ihrem hohen Zersetzungspunkt beurteilt) noch geringe Mengen von Tafeln gewinnen, die bei ca. 196° schmolzen und die ich daher auch zunächst für Monomethylchloroplatinat hielt. Eine Analyse:

0,1271 g Substanz (bei 100° ohne Gewichtsabnahme getrocknet) gaben 0,0435 g Pt.

Gefunden: 34,22% Pt

zeigte aber, daß es sich hier wieder um ein Gemisch von Monomethyl- und Dimethylguanidin handeln mußte (berechnet 35,04 bezw. 33,36% Pt). Vielleicht lag auch hier wieder eine isomorphe Mischung der Formel $(C_3H_9N_3.HCl)_2PtCl_4 + (C_2H_7N_3.HCl)_2PtCl_4$, die 34,18% Pt verlangt, vor, vergl. oben. Einen ganz ähnlichen Wert erhielt ich auch bei dem ersten Versuch (34,19%, s. S. 471). Möglicherweise handelt es sich aber auch um ein rein zufälliges Zusammentreffen.

Fassen wir die Resultate der vorstehenden Versuche der Methylierung des Guanidins mit Jodmethyl kurz zusammen, so ergibt sich, daß in den Versuchen II und III, wo die freie Base mit methylalkoholischer Barythydratlösung erhalten wurde, die Einwirkung des Methyljodids auf das Guanidin nur eine sehr minimale gewesen sein kann, während im ersten und letzten Versuch, wo ich zur Darstellung des freien Guanidins methylalkoholische Kalilauge verwendete, die Reaktion zwar auch wenig glatt verlief, immerhin aber mit Sicherheit die Bildung von Monomethyl- und von Dimethylguanidin konstatiert werden konnte. Eine Beeinflussung der Reaktion durch Anwendung eines großen Ueberschusses von Methyljodid ließ sich unter den eingehaltenen Reaktionsbedingungen nicht nachweisen, ja es gelang gerade in dem ersten Versuch, wo die Menge Jodmethyl eine verhältnismäßig geringe war, das Dimethylguanidin, in dem letzten Versuch, wo ein großer Ueberschuß von Methyljodid in Reaktion gebracht wurde, das Monomethylguanidin zu isolieren, während in beiden Fällen daneben Gemische der beiden Verbindungen erhalten wurden. Dies hat seinen Grund in der großen Aehnlichkeit der Krystallform der beiden Chloroplatinate, so daß es als ein glücklicher Zufall angesehen werden muß, wenn es gelingt, aus einem Gemenge gerade die eine oder die andere Form herauszulesen. Das erhaltene Dimethylguanidin erwies sich nach dem Aussehen und dem Schmelzpunkt seines Platindoppelsalzes als identisch mit dem zuerst von Erlenmeyer (Ber. d. d. chem. Ges. 14, 1868) aus Jodcyan und Methylamin erhaltenen, später noch zu erwähnenden symmetrischen Dimethylguanidin.

B. Einwirkung von Dimethylsulfat auf Guanidinsulfat.

Da das Dimethylsulfat sich in vielen Fällen als energisches Methylierungsmittel erwiesen hat, wurden auch mit diesem Agens einige Versuche zur Methylierung von Guanidin angestellt.

Zunächst habe ich das Dimethylsulfat auf schwefelsaures Guanidin bei Zimmertemperatur einwirken lassen. 5 g gut getrockneten Guanidinsulfats (aus Guanidinkarbonat und Schwefelsäure hergestellt) wurden zu diesem Zwecke in einer verschließbaren Flasche mit soviel Dimethylsulfat zusammengebracht, daß eine ca. 1 cm hohe Schicht des letzteren über dem trockenen Salz stand, und die Flasche verschlossen mehrere Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Eine Veränderung des Salzes war dabei nicht wahrzunehmen. Es wurde nunmehr das Reaktionsprodukt zur weiteren Identifizierung mit Wasser aufgenommen, wobei Lösung des Guanidinsulfats eintrat, während das Dimethylsulfat sich ölig abschied. Durch Erhitzen der Mischung auf dem Drahtnetz wurde das Dimethylsulfat zersetzt und dann mit Barytwasser in geringem Ueberschuß die Schwefelsäure, sowie durch Einleiten von CO_2 der überschüssige Baryt entfernt. Die eingeengte Lösung wurde mit Salzsäure schwach angesäuert und ein Teil derselben dann mit Goldchlorid versetzt. Sofort schieden sich die typischen langen Nadeln des Guanidinaurats aus, kenntlich an der Form und dem hohen Zersetzungspunkt. Aus der Mutterlauge konnten auf erneuten Zusatz von Goldchlorid und gelegentliches vorsichtiges Einengen immer nur wieder dieselben langen Krystallnadeln erhalten werden. Eine Reaktion hatte somit unter diesen Bedingungen offenbar überhaupt nicht stattgefunden.

Bei einem zweiten Versuch, den ich mit Dimethylsulfat anstellte, brachte ich ca. 5 g trockenen und fein zerriebenen schwefelsauren Guanidins in eine Einschmelzröhre, setzte soviel Dimethylsulfat zu, daß eine 1—2 cm hohe Schicht über dem Salz stand, und erhitzte das zugeschmolzene Rohr mehrere Stunden lang im Dampfbad. Das Salz schien sich in der Wärme gelöst zu haben, war aber beim Erkalten des Rohrinhalts im wesentlichen wieder auskrystallisiert. Das Reaktionsprodukt wurde dann mit Wasser in ein Becherglas gespült, wobei klare Lösung der ausgeschiedenen Massen erfolgte, während unverändertes Dimethylsulfat sich als ölige Schicht am Boden ablagerte. Durch Erhitzen auf dem Drahtnetz wurde das Dimethylsulfat zersetzt, dann die Flüssigkeit auf dem Wasserbade konzentriert und schließlich ein Teil der letzteren mit Goldchloridlösung versetzt. Auch hier schieden sich sofort die charakteristischen Nadeln des Guanidingoldsalzes aus (Zersetzungspunkt 278°). Weitere Abscheidungen desselben Salzes erfolgten auf öfters wiederholten Zusatz von Goldchlorid zu der jeweiligen Mutterlauge event. nach vorsichtigem Einengen. Die letzte Mutterlauge habe ich nicht weiter untersucht, da, wenn überhaupt eine

Reaktion eingetreten war, es sich auch hier nur um eine äußerst geringfügige Einwirkung des Dimethylsulfats auf das schwefelsaure Guanidin handeln konnte.

Anders gestalteten sich die Verhältnisse bei einem weiteren Versuch der direkten Methylierung mittels Dimethylsulfats. Zirka 5 g gut getrockneten und fein zerriebenen schwefelsauren Guanidins wurden wieder in ein Einschmelzrohr gebracht, mit ca. 20 ccm Dimethylsulfat versetzt und das zugeschmolzene Rohr 5—6 Stunden im Bombenofen auf 150—160° erhitzt. Es war hierbei vollständige Lösung des Salzes eingetreten, die auch nach dem Erkalten des Rohres bestehen blieb. Es wurde dann, wie oben, der Rohrinhalt mit Wasser in ein Becherglas gespült, wobei nur geringe Mengen öliger Tropfen zu Boden sanken, das unveränderte Dimethylsulfat durch Erhitzen auf dem Drahtnetz zersetzt und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade ziemlich stark eingeengt. Ein Teil dieser Lösung wurde zur Orientierung über den Reaktionsverlauf mit Goldchlorid, ein anderer Teil mit Platinchlorid behandelt. Aus der Goldlösung schieden sich allmählich wenig charakteristische, kurze, nadelförmige Krystalle aus, die unscharf zwischen 115—120° unter Zersetzung schmolzen. Eine Analyse der bei 100° ohne wesentlichen Gewichtsverlust getrockneten Substanz:

0,3363 g gaben 0,1497 g Au.
Gefunden: 44,51%

würde annähernd zu dem Aurat eines dreifach methylierten Guanidins stimmen, das 44,69% Au verlangt (Dimethylguanidinaurat: 46,16% Au). Jedenfalls war aber das analysierte Salz noch nicht ganz einheitlich, worauf auch der unscharfe Schmelzpunkt hindeutet.

Aus der Platinlösung waren nach einiger Zeit ebenfalls Krystalle von verschiedener Form, teils breite Nadeln, teils mehr tafelförmige Stücke abgeschieden worden. Der Schmelzpunkt dieses Salzes war gleichfalls unscharf: 180—184°. Beim Trocknen (100°) trat eine geringfügige Braunfärbung ein, der Schmelzpunkt lag danach bei 174°.

0,3368 g verloren beim Trocknen bei 100° 0,0038 g an Gewicht. 0,3330 g der getrockneten Substanz gaben 0,1104 g Pt.
Gefunden: 33,15% Pt.

Für Dimethylguanidinchloroplatinat berechnet sich 33,36% Pt; vielleicht handelte es sich in dem vorliegenden Fall auch um ein Gemenge von Dimethyl- und Trimethylguanidinplatindoppelsalz (letzteres Salz würde 31,83% Pt fordern). (Schluß folgt.)

Chemische Fabrik auf Actien

(vorm. E. Schering)

Berlin N., Müllerstr. 170/171.

Schering's medizinische Spezialpräparate:

Antistreptokokkenserum Dr. Aronson
Argentamin
Adorin
Beta-Eucain hydrochl. u. lactic.
Celloidin
Chinotropin
Chloralamid
Diphtherieserum (500- u. 1000-fach)
Empyroform
Euphthalmin
Exodin
Formalin
Formalinpastillen
Glutol
Laevulose
Medinal
Phenokoll
Piperazin
Salokoll
Sublamin
Tonol (Glyzerophosphate)
Trikresol
Urotropin
Neu-Urotropin
Valisan

Ferner empfehlen wir unsere

sonstigen pharmazeutischen Präparate

in bekannter zuverlässiger Reinheit, insbesondere:

Aether puriss. pro narcosi Ph. G. IV
Borsäure in Kryst., Pulver und Schuppen, Borax, Brechweinstein, Brompräparate, Borneol, Bornylacetat
Calcium carbonic. praecip. (extra leicht)
Chloral-Chloroform, Chloralhydrat „Liebreich", Cocain
Gallussäure, Glyzerin in allen Konzentrationen
Jod, Jodoform, Jodkalium, Jodnatrium, Isoborneol, Isobornylacetat
Kampfer synthet., chem. rein, Karbolsäure, Kaliumpermanganat
Milchsäure
Paraldehyd, Phenylum salicylic., Ph. G. IV (Salol)
Salizylsäure, Salizylsaures Natron, Salizylsäure-Streupulver
Tannin
Wismut-Präparate

sowie unsere

photographischen Chemikalien

in anerkannt vorzüglicher Reinheit, insbesondere die photographischen Entwickler Adurol, Citol, Satrapol, Glycin, Hydrochinon, Pyrogallol, ferner Schering's Tonfixiersalz und saures Fixiersalz, Anthion (Fixiersalz-Zerstörer).

Sapolentum Hydrarg. Görner

zur farblosen Quecksilber-Schmierkur

ist in Gelatinekapseln dispensierte 33 1/3 % Quecksilbersalbe, löst sich in Wasser.

Preis für 1 Schachtel mit je 10 Kapseln: à 3 gr. = 1.50, à 4 gr. = 1.75, à 5 gr. = 2 M., wie ungt. ciner. in Papier.

Zu beziehen durch alle Großhandlungen oder direkt von

Görner, Hofapotheker
Berlin W., Ansbacherstr. 8.

Die geehrten Leser werden gebeten, bei Bestellungen auf die Anzeigen unserer Zeitschrift Bezug nehmen zu wollen.

Thyresol

Neues Balsamicum für die interne Gonorrhoetherapie frei von Nebenwirkungen

Thyresol-Tabletten
à 0,3 g No. XXX.

Thyresol-Perlen
à 0,3 g No. XXX.

Thyresol-Tropfflacon
Originalpackungen à 2,— Mk.

Coryfin

Neues Mentholderivat mit langandauernder Mentholwirkung.

(Ersatz für Migränestift Mentholin-Schnupfpulver etc.)

Pinselflacons
à 0,85 und 1,50 Mk.

Coryfin-Bonbons
in Schachteln à 1,50 Mk.

Theobromin pur.

Phenacetin

Piperazin

Salicylsäure

FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & Co. ELBERFELD — BAYER

Theobromin.-Natr. salicylic.

Sulfonal

Salol

Salicyl. Natron

Marke *„Bayer"* bekannt durch grösste Reinheit und hervorragend schönes Aussehen.

Acid.-salicylic. voluminos., bes. geeignet für Handverkauf.

Creosotal-Bayer | Duotal-Bayer

Novaspirin Diaspirin

Besonders wirksam bei

Influenza.

Werden auch von empfindlichen Patienten tadellos vertragen.

Dos.: 1 g mehrmals täglich.

Flüssige Somatose

Roborans und Laktagogum

herb* — *süss

Originalflasche 2,50 Mk.

Diesem Heft liegt ein Prospekt der Firma Quelle & Meyer, Leipzig, betreffend Wissenschaft und Bildung bei.

Druck von Denter & Nicolas, Berlin C., Neue Friedrichstrasse 43.

ARCHIV

DER

PHARMAZIE

herausgegeben

vom

Deutschen Apotheker-Verein

unter Redaktion von

E. Schmidt und **H. Beckurts.**

Band 247. Heft 7.

BERLIN.
Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.
1909.

Ausgegeben den 22. Dezember 1909.

INHALT.

	Seite
M. Schenck, Ueber methylierte Guanidine (Schluß)	481
Derselbe, Ueber einige Guanidinderivate	490
Derselbe, Ueber das Glycinamid	506
E. Rupp und F. Lehmann, Ueber die K. Lehmann'sche Titration von Zuckerarten	516
O. A. Oesterle und G. Riat, Zur Kenntnis des Rheins	527
M. Scholtz, Die Eisendoppelsalze organischer Basen	534
K. Feist, Ueber die Spaltung des Amygdalins	542
C. Focke, Der jetzige Stand der physiologischen Digitalisprüfung, ihr Wert für die Praxis und für die Forschung	545
J. Herzog und D. Krohn, Ueber die Inhaltsstoffe der Rhizoma Imperatoriae	553

Eingegangene Beiträge.

H. Thoms, Ueber Maticoblätter und Maticoöle.

H. Matthes und W. Heintz, Ueber die unverseifbaren Bestandteile des Japantalgs.

J. Troeger und E. Lux, Ueber die Beweglichkeit der Wasserstoffatome der Methylengruppe von Verbindungen der allgemeinen Formeln $RSO_2.CH_2.CN$, $RSO_2.CH_2.CO.NH_2$, $RSO_2.CH_2.CO.OC_2H_5$.

J. Troeger und H. Bremer, Ueber einige aus arylsulfonierten Acetonitrilen und aromatischen Aldehyden gebildete Kondensationsprodukte.

J. Troeger und A. Westerkamp, Beiträge zur Kenntnis der Azo-arylhydracinsulfosäuren.

A. Prochnow, Bestimmung von Xanthinbasen in Kakao und Schokolade.

Derselbe, Zur Bestimmung des Fettgehaltes in Kakao und Schokolade.

J. Troeger und O. Müller, Beiträge zur Kenntnis der Angosturaalkaloide.

A. Voß und J. Gadamer, Ueber Isomerien bei den vom Tetrahydroberberin abgeleiteten Ammoniumverbindungen.

O. Tunmann, Untersuchungen über die Sekretbehälter (Drüsen) einiger Myrtaceen, speziell über ihren Entleerungsapparat.

(Geschlossen den 16. XII. 1909.)

Sapolentum Hydrarg. Görner

zur farblosen Quecksilber-Schmierkur

ist in Gelatinekapseln dispensierte 33⅓% Quecksilbersalbe, löst sich in Wasser.

Preis für 1 Schachtel mit je 10 Kapseln: à 3 gr. = 1.50, à 4 gr. = 1.75, à 5 gr. = 2 M., wie ungt. ciner. in Papier.

Zu beziehen durch alle Großhandlungen oder direkt von

Görner, Hofapotheker
Berlin W., Ansbacherstr. 8.

Die geehrten Leser werden gebeten, bei Bestellungen auf die Anzeigen unserer Zeitschrift Bezug nehmen zu wollen.

Es wurde nunmehr der übrig gebliebene Hauptteil der vorhin erwähnten, eingeengten Lösung mit Platinchlorid versetzt, die nach einiger Zeit in reichlicher Menge abgeschiedenen Krystallmassen abgesaugt und umkrystallisiert. Beim langsamen Verdunsten in der Kälte schieden sich jetzt zwei gut unterscheidbare Formen aus: derbe lange Nadeln, die in Bündeln zusammenlagen, vom Schmp. 197 bis 198° und rhombenförmige, zum Teil auch sechseckige Tafeln, die einen etwas höheren Schmelzpunkt (202—204°) zeigten.

Eine Analyse der Nadeln lieferte einen Platinwert von 33,20%:

0,3343 g Substanz (bei 100° ohne wesentliche Gewichtsabnahme getrocknet) gaben 0,1110 g Pt.

Für Dimethylguanidinchloroplatinat berechnet sich 33,36%.

Auch der Schmelzpunkt wies auf symmetrisches Dimethylguanidinplatinsalz (197—198°) hin. Zur weiteren Identifizierung verwandelte ich den Rest dieses Platinsalzes durch Entfernen des Pt mit Schwefelwasserstoff etc. in bekannter Weise in das Goldsalz. Dieses schmolz bei 122°; der Schmelzpunkt des symmetrischen Dimethylaurats liegt ebenfalls bei 122° (s. später). Auch die Analyse:

0,3848 g der bei 100° ohne Gewichtsverlust getrockneten Substanz gaben 0,1774 g Au (als Schwefelgold ausgefällt).

Gefunden: 46,10% Au

sprach für Dimethylaurat, das 46,16% Au fordert.

Die bei 202—204° schmelzenden Tafeln wurden ebenfalls analysiert:

0,2996 g Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,0980 g Pt.

Gefunden: 32,71%. Berechnet für Dimethylverbindung: 33,36%, für Trimethylverbindung: 31,83% Pt.

Es lag hier also noch ein Gemenge verschiedener Salze vor. Aus der Mutterlauge der analysierten Tafeln wie Nadeln (symmetrisches Dimethylguanidin) schieden sich aber neben weiteren Mengen der letzteren auch charakteristisch aussehende quadratische Tafeln aus, die beim Betrachten mit der Lupe Briefkuvertform zeigten und bei 225—227° schmolzen. Sie wurden sorgfältig ausgelesen und in bekannter Weise zunächst in das Goldsalz übergeführt. Dieses schmolz bei 155—156°; eine Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

0,2778 g gaben 0,1240 g Au (als Schwefelgold ausgefällt)

lieferte einen Goldwert von 44,64%; ein Trimethylguanidinaurat würde 44,69% fordern.

Aus dem Filtrat vom Schwefelgold der letzten Analyse wurde wieder durch Einengen etc. das Platinsalz dargestellt, das diesmal

zum Teil in kurzen derben Nädelchen, zum Teil aber auch wieder in den Briefkuvertformen krystallisierte. Es zeigte auch jetzt wieder den Schmelzpunkt 225—227° und die Analyse:

0,1275 g Substanz (bei 100° getrocknet) lieferten 0,0406 g Pt

führte zu dem Platinwert von 31,84%, während das Chloroplatinat eines Trimethylguanidins 31,83% verlangt. Es kann somit keinem Zweifel unterliegen, daß es sich hier um ein dreifach methyliertes Guanidin handelte.

Bei diesem Methylierungsversuch mit Dimethylsulfat ist also die Bildung von symmetrischem Dimethylguanidin sowie die eines Trimethylguanidins festgestellt worden. Anhaltspunkte für die Bildung von Monomethylguanidin habe ich in diesem Falle bislang nicht finden können; ebenso schien hier unverändertes Guanidin, das sich ja bei allen früheren Versuchen in überreichlicher Menge vorfand, nicht mehr vorhanden zu sein.

Um zu entscheiden, welches von den drei theoretisch möglichen, dreifach methylierten Guanidinen:

$$\underset{\text{(I)}}{HN{:}\,C\!<\!\begin{matrix}N(CH_3)_2\\NH(CH_3)\end{matrix}} \qquad \underset{\text{(II)}}{CH_3N{:}\,C\!<\!\begin{matrix}N(CH_3)_2\\NH_2\end{matrix}} \qquad \underset{\text{(III)}}{CH_3N{:}\,C\!<\!\begin{matrix}NH.CH_3\\NH.CH_3\end{matrix}}$$

bei dem beschriebenen Versuch entstanden war, habe ich zum Vergleich eine Probe von symmetrischem Trimethylguanidin (III) nach einem Verfahren, welches Hofmann[1]) zur Darstellung der entsprechenden Aethylverbindung benutzte, dargestellt. Hofmann ließ auf symmetrischen Diäthylsulfoharnstoff Aethylamin und Quecksilberoxyd einwirken, wobei sich folgende Reaktion vollzog:

$$CS\!\begin{matrix}\diagup NH.C_2H_5\\\diagdown NH.C_2H_5\end{matrix} + C_2H_5NH_2 + HgO = C_2H_5N{:}\,C\!\begin{matrix}\diagup NH.C_2H_5\\\diagdown NH.C_2H_5\end{matrix} + HgS + H_2O.$$

In analoger Weise mußte man auch zum entsprechenden Trimethylguanidin gelangen können.

Es wurden daher 8 g symmetrischen Dimethylsulfoharnstoffs (von Schuchardt-Görlitz bezogen und aus Methylsenföl und Methylamin dargestellt) in 80 ccm gewöhnlichem Alkohol gelöst, die Lösung mit einem starken Ueberschuß von Methylamin (50 g 10%iger absolut-alkoholischer Lösung) versetzt und die Mischung auf dem Dampfbad im Erlenmeyer-Kolben mit aufgesetztem Trichter allmählich mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd entschwefelt (Prüfung mit ammoniakalischer Silberlösung!).

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 2, 600.

Das Filtrat vom Schwefelquecksilber wurde zur Verjagung des überschüssigen Methylamins bis zum zähen Sirup eingeengt. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure, wobei schwache Kohlensäureentwickelung eintrat, und Zusatz von Goldchlorid erhielt ich ein in Nadeln krystallisierendes Goldsalz vom Schmp. 155 bis 156°.

0,3377 g Substanz gaben 0,1505 g Au.
Gefunden: 44,57%. Berechnet: 44,69% Au.

Aus einem Teil des Goldsalzes wurde in bekannter Weise das Platindoppelsalz hergestellt, welches zunächst in nadelförmigen Krystallen zur Ausscheidung kam, nach dem Umkrystallisieren jedoch eigentümliche briefkuvertähnliche Formen lieferte, die eine überraschende Uebereinstimmung mit den oben beschriebenen, beim Methylieren des Guanidins mit Methylsulfat erhaltenen Krystallen zeigten. Der Schmelzpunkt lag bei 225—226°.

0,3982 g Substanz gaben 0,1270 g Pt.
Gefunden: 31,89%. Berechnet: 31,83% Pt.

Sowohl Goldsalz wie Platinsalz zeigten demnach in ihren Schmelzpunkten, letzteres auch in seiner charakteristischen Krystallform, dasselbe Verhalten wie die entsprechenden aus Guanidinsulfat und Methylsulfat erhaltenen Verbindungen, so daß diese also zweifelsohne als Salze des symmetrischen Trimethylguanidins anzusprechen sein dürften.

C. Einwirkung von Jodmethyl auf Guanidinsilber.

Wie in der Einleitung erwähnt, schien auch die Silberverbindung des Guanidins ein geeignetes Ausgangsmaterial zu bilden, um zu Methylderivaten des Guanidins zu gelangen.

Das Guanidinsilber ist zuerst von Thiele[1]) beschrieben worden. Nach Thiele „erhält man diese Verbindung als weißen, flockigen Niederschlag, wenn man gleiche Moleküle Guanidinnitrat und Silbernitrat mit etwas weniger als einem Molekül Barythydrat fällt. Der Niederschlag ist leicht löslich in Säuren und Ammoniak und bildet vakuumtrocken ein graugelbes Pulver von der Zusammensetzung $CH_3N_3Ag_2 + H_2O$ resp. $CH_5N_3 + Ag_2O$".

Später haben Kutscher und Otori[2]) in etwas anderer Weise eine Silberverbindung des Guanidins dargestellt, die alle wesentlichen Eigenschaften des von Thiele beschriebenen Prä-

[1]) Thiele, Ann. d. Chem. **302**, 334.
[2]) Ztschr. f. physiol. Chem. **43**, 102.

parates besaß. Kutscher und Otori lösten Guanidinkarbonat in Wasser, säuerten die Flüssigkeit mit Salpetersäure an und fügten Silbernitrat zu, bis eine Probe, in gesättigtes Barytwasser gebracht, schwach braun gefärbt ausfiel. Dann wurde der Flüssigkeit noch etwas Guanidinkarbonat zugefügt und die Lösung mit soviel Barytwasser versetzt, als hierdurch noch ein Niederschlag erzeugt wurde. Kutscher und Otori machten jedoch an diesem Niederschlag die folgende bemerkenswerte Beobachtung. Wurde derselbe, ohne abzufiltrieren, ruhig an einem dunklen Ort stehen gelassen, dann traten allmählich in den amorphen Massen kleine Drusen von langen, weißen, silberglänzenden Nadeln auf. Im Laufe von einigen Wochen war schließlich der gesamte Niederschlag in lange, etwas grau gefärbte Nadeln umgewandelt. Das krystallinische Guanidinsilber hatte die gleiche Zusammensetzung wie das Thiele'sche amorphe Produkt, es begann, im Vakuum über Schwefelsäure stark erhitzt, erst bei 170° unter Zersetzung an Gewicht zu verlieren. Nach diesem Verhalten nehmen Kutscher und Otori für das Guanidinsilber die Formel $CH_5N_3 + Ag_2O$ als die richtige an.

Ich habe zunächst größere Mengen von Guanidinsilber nach dem Thiele'schen Verfahren dargestellt. Zu diesem Zwecke wurden 5 g kohlensaures Guanidin in Lösung mit verdünnter Salpetersäure neutralisiert und diese Lösung mit 9,4 g Silbernitrat (ebenfalls in wässeriger Lösung), sowie mit soviel titriertem Barytwasser versetzt, daß die zugegebene Menge $Ba(OH)_2$ etwas weniger als 9,5 g betrug. Es lagen also die Mengenverhältnisse: 1 Mol. Guanidinnitrat, 1 Mol. $AgNO_3$ und etwas weniger als 1 Mol. $Ba(OH)_2$ vor, wie Thiele vorschreibt. Der ausgeschiedene Niederschlag wurde dekantiert, dann abfiltriert und ausgewaschen, bis sich das Filtrat frei von Baryum erwies. Das Guanidinsilber wurde nunmehr im Vakuum getrocknet und eine Probe nach weiterem vorsichtigen Trocknen im Wassertrockenschrank, wobei nur noch eine geringfügige Gewichtsabnahme stattfand, analysiert:

0,3682 g Substanz (in Salpetersäure gelöst und mit HCl versetzt) gaben 0,3172 g AgCl.

Gefunden: 64,85% Ag, während für die Thiele'sche Verbindung sich 74,17% Ag berechnet.

Ein wässeriger Auszug des erhaltenen Produktes gab allerdings, wie sich später herausstellte, noch schwache Salpetersäurereaktion (Präparat I).

Bei einer zweiten Darstellung von Guanidinsilber habe ich deshalb besonderes Gewicht auf das Auswaschen des Niederschlages

gelegt. Es wurden 3 g Guanidinkarbonat nach dem Neutralisieren mit verdünnter HNO_3 und Verdünnen der Lösung mit Wasser mit 5,6 g Silbernitrat und etwas weniger als 10,5 g $Ba(OH)_2.8\,H_2O$, jede Verbindung für sich in Wasser gelöst, zusammengebracht. Das ausgeschiedene Guanidinsilber wurde durch häufiges Dekantieren und nachheriges sorgfältiges Auswaschen auf dem Filter von Salpetersäure vollständig befreit und alsdann im Vakuumexsikkator getrocknet. Eine Probe, die hierauf noch bei 100° vorsichtig getrocknet wurde, habe ich analysiert:

0,5325 g Substanz lieferten 0,5080 g AgCl.

Gefunden: 71,81% Ag (für die vakuumtrockene Substanz würde sich 71,54% berechnen); Guanidinsilber nach Thiele verlangt 74,17% Ag.

Also auch in diesem Produkte fand sich noch ca. 2,5% Ag zu wenig (Präparat II).

Schließlich habe ich noch ein drittes Präparat nach der Thiele'schen Methode dargestellt, nur mit dem Unterschied, daß diesmal die Mengenverhältnisse der reagierenden Körper etwas anders gewählt wurden, nämlich auf 1 Mol. Guanidinnitrat 2 Mol. Silbernitrat und 1½ Mol. $Ba(OH)_2.8\,H_2O$[1]). Die Bereitung war im übrigen dieselbe wie früher. Eine Probe dieses Produktes, bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, gab bei der Analyse einen Silberwert von 69,72%:

0,4444 g Substanz lieferten 0,4116 g AgCl; berechnet nach Thiele 74,17%.

Demnach ca. 4,5% Silber gegen die Theorie zu wenig! (Präparat III.)

Nach diesen Resultaten gewinnt es den Anschein, als ob das nach obigen Angaben dargestellte Guanidinsilber nicht immer eine konstante Zusammensetzung besitzt. Dasselbe dürfte der Hauptsache nach wohl aus einer Verbindung der Formel $CH_5N_3.Ag_2O$ bestehen, der jedoch, je nach der Konzentration der angewandten Lösungen, Silberverbindungen mit niedrigerem Silbergehalt beigemengt sind.

---

[1]) Bei den nach Thiele angenommenen Mengenverhältnissen würde ½ Mol. Guanidin in Freiheit gesetzt werden, ohne sich an der Reaktion zu beteiligen: $2\,CH_5N_3.HNO_3 + 2\,AgNO_3 + 2\,Ba(OH)_2 = 2\,Ba(NO_3)_2 + 3\,H_2O + CH_5N_3.Ag_2O + CH_5N_3$, während die Gleichung doch lauten müßte: $2\,CH_5N_2.HNO_3 + 4\,AgNO_3 + 3\,Ba(OH)_2 = 3\,Ba(NO_3)_2 + 4\,H_2O + 2\,CH_5N_3.Ag_2O$.

Für die Annahme einer nicht konstanten Zusammensetzung des amorphen Guanidinsilbers scheinen auch die Resultate der Methylierung, die nunmehr mitgeteilt werden sollen, zu sprechen.

Es wurden 4 g Guanidinsilber des Präparates I (64,85% Ag) mit 4 g Jodmethyl und ca. 12 ccm Methylalkohol im Einschmelzrohr zusammengebracht. Die gewählten Mengenverhältnisse waren so, daß auf 1 Mol. Guanidinsilber (mit dem angenommenen Wert von 74,17% Ag) etwas mehr als 2 Mol. Jodmethyl in Anwendung kamen. Nach ca. 5 stündigem Erhitzen im Dampfbad wurde das braune Reaktionsgemisch vom Jodsilber abgesaugt und durch Eindampfen auf dem Wasserbad ziemlich stark konzentriert. Dann nahm ich mit Wasser auf, zersetzte die ungelösten, öligen Perjodide durch Zusatz von wenig schwefliger Säure unter Erwärmen, entfernte das Jod wie früher durch AgCl und engte das Filtrat vom Jodsilber nebst Waschwasser stark ein. Auf Zusatz von Goldchlorid schieden sich nach einiger Zeit kleine, gelbe, etwas gekrümmte Nadeln aus, die bei ca. 190° unscharf schmolzen und bei der Analyse einen Goldwert von 46,51% lieferten.

0,1004 g Substanz (bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet) gaben 0,0467 g Au.

Gefunden: 46,51%. Berechnet für Dimethylguanidinaurat: 46,16%, für Monomethylguanidin: 47,73%, für Guanidingolddoppelsalz: 49,40% Au.

Aus dem Filtrat ließ sich auf erneuten Zusatz von Goldchlorid nach einigem Stehen eine weitere Krystallisation nadelförmiger Krystalle gewinnen, deren Schmelzpunkt ich leider nicht bestimmt habe. Die Analyse:

0,2562 g Substanz (bei 100° getrocknet) lieferten 0,1242 g Au (als Schwefelgold ausgefällt)

ergab einen Goldwert von 48,48%.

In beiden Fällen lagen also Gemenge vor, das eine Mal vielleicht von Mono- und Dimethylguanidin, das andere Mal von Guanidin mit einem methylierten Produkt.

Aus der Mutterlauge der letzten Krystallisation wurde das Gold durch H_2S entfernt, das Filtrat vom Schwefelgold mit demjenigen der letzten Analyse vereinigt, das Gemisch hierauf stark eingeengt und mit Platinchloridlösung versetzt (s. folgenden Versuch).

Bei einem zweiten Versuch wurden 3,3 g Guanidinsilber des Präparates II (71,81% Ag) mit 4,5 g Jodmethyl und 15 ccm Methylalkohol im Einschmelzrohr zusammengebracht (auf 1 Mol. Guanidinsilber mit dem angenommenen Silberwert 74,17% 2½—3 Mol.

Jodmethyl). Die weitere Behandlung war dieselbe, wie bei dem ersten Versuch, nur mit dem Unterschiede, daß das stark eingeengte letzte Filtrat vom Jodsilber nicht mit Gold-, sondern mit Platinchloridlösung versetzt wurde. Nach einiger Zeit schieden sich in der Platinlösung, neben Nadeln und anderen weniger charakteristischen Krystallen, prismenartige Formen mit schräg abgeschnittenen Enden aus, die sich unter der Lupe unschwer auslesen ließen. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle lag bei 194—195°.

0,3188 g Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,1110 g Platin.
Gefunden: 34,82%.

Die Analyse wies also ebenfalls auf Monomethylguanidinchloroplatinat hin (35,04% Pt; Schmp. 195°, s. S. 471).

Die in der Lösung außerdem noch vorhandenen Nadeln zeigten den Zersetzungspunkt 271°, entsprachen also wohl dem Platindoppelsalz des Guanidins. Der Rest des Platinsalzes wurde in seiner Mutterlauge wieder in Lösung gebracht und diese Lösung mit der vom ersten Versuch her noch vorhandenen (s. oben) vereinigt. Die nach längerer Zeit sich ausscheidenden, kürzeren, derben Nadeln zeigten einen unscharfen Zersetzungspunkt von ca. 210°; sie entsprachen im Platingehalt einem Gemenge von Guanidinchloroplatinat mit methylierten Produkten:

0,1300 g Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,0471 g Pt.
Gefunden: 36,23%. Guanidin verlangt: 36,90%, Monomethylguanidin: 35,04%, Dimethylguanidin: 33,36% Pt.

Bei dem dritten Versuch der Methylierung des Guanidinsilbers benutzte ich das Präparat III mit dem Gehalt von 69,72% Ag. Es wurden auch hier 74,17% Ag angenommen und dementsprechend auf 18,7 g Guanidinsilber 19 g Jodmethyl (Verhältnis 1 Mol. zu etwas mehr als 2 Mol.) und 60 ccm Methylalkohol in Anwendung gebracht. Die Behandlung war wieder dieselbe wie früher. Es wurde schließlich eine Goldlösung erhalten, aus der sich beim langsamen Verdunsten in der Kälte Nadeln vom unscharfen Schmelzpunkt 194—198° ausschieden. Eine Analyse der bei 100° ohne Gewichtsabnahme getrockneten Substanz:

0,3665 g lieferten 0,1729 g Au.
Gefunden: 47,18%

ließ vermuten, daß ein Gemenge von Monomethyl- (47,73%) und Dimethylguanidin (46,16% Au) vorlag.

Die Mutterlauge der analysierten Verbindung wurde in bekannter Weise ins Platinsalz übergeführt. Aus der Platinlösung erhielt ich ein einheitlich aussehendes, gut krystallisierendes Salz

(Prismen mit schräg abgeschnittenen Enden bezw. Uebergänge zu rhombischen Tafeln) vom Schmelzpunkt 197°.

0,3516 g Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,1172 g Pt.
Gefunden: 33,33%.

Die Analyse entsprach also dem Chloroplatinat des Dimethylguanidins (33,36% Pt; Schmelzpunkt der symmetrischen Verbindung: 197—198°).

Zur weiteren Identifizierung wurde der nicht analysierte Teil des Salzes in bekannter Weise in das Golddoppelsalz übergeführt:

0,4288 g Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,1974 g Au.
Gefunden: 46,04%.

Dimethylguanidinaurat verlangt 46,16%, die symmetrische Verbindung schmilzt bei 122°, auch das vorliegende Goldsalz zeigte den Schmelzpunkt 122°.

Aus der Mutterlauge des analysierten Platinates resultierten außerdem noch Nadeln, die unscharf bei ca. 228° schmolzen, und, wie die Analyse lehrte, wieder ein Gemenge darstellten:

0,1226 g Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,0444 g Platin.
Gefunden: 36,21% Pt. Guanidin verlangt: 36,90%, Monomethylguanidin: 35,04%, Dimethylguanidin: 33,36%.

Bei den vorliegenden Methylierungsversuchen hatten sich also mit Sicherheit Monomethylguanidin, symmetrisches Dimethylguanidin, sowie Guanidin selbst (Schmelzpunkt eines Chloroplatinats 271°, s. oben) nachweisen lassen, im übrigen hatte es sich bei den Analysen immer um Gemenge, sei es von methylierten Produkten untereinander oder von solchen mit Guanidin, gehandelt. Dieses Resultat spricht auch dafür, daß in dem oben beschriebenen Niederschlag von Guanidinsilber kein einheitliches Produkt vorlag.

Um von einem möglichst reinen Material auszugehen, habe ich weiterhin auch eine Probe des krystallisierten Guanidinsilbers genau nach der Angaben von Kutscher und Otori (l. c.) dargestellt. Der zunächst erhaltene, amorphe Niederschlag war bereits nach 24stündigem Stehen teilweise krystallinisch, nach Verlauf von 4 Wochen waren nur noch ganz vereinzelte, amorphe Partikelchen in der Flüssigkeit vorhanden. Die etwas grau gefärbten Krystalle wurden nunmehr abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und im Vakuumexsikkator, zuletzt über Phosphorpentoxyd, vollständig getrocknet. Zur Analyse verwendete ich zwei Proben, die vorsichtig bei 80° getrocknet wurden, wobei sie sich etwas bräunten, ohne jedoch an Gewicht abzunehmen.

0,3748 g Substanz gaben 0,3179 g AgCl.
0,3135 g Substanz gaben 0,2667 g AgCl.
Gefunden: 63,85%; 64,04%. Berechnet: 74,17% Ag.

Also auch dieses Produkt enthielt im Vergleich zum berechneten Wert viel zu wenig Silber, so daß es sich auch hier (wie bei der amorphen Thiele'schen Verbindung) um ein nicht einheitliches Material handeln dürfte. Von weiteren Methylierungsversuchen habe ich daher Abstand genommen.

D. Methylguanidine anderer Provenienz.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, hat Haushofer durch krystallographische Messungen an den Gold- und Platindoppelsalzen festgestellt, daß das durch Oxydation des Kreatins und Kreatinins erhältliche Methylguanidin mit dem durch Einwirkung von Methylamin auf Cyanamid gebildeten identisch ist. Beide Methylguanidine kommen daher durch die Formel

$$HN:C\begin{matrix}NH_2\\NH.CH_3\end{matrix}$$

zum Ausdruck.

Da über die Schmelzpunkte der Gold- und Platindoppelsalze jener beiden Methylguanidine keine Angaben in der Literatur vorliegen, so habe ich diese Lücke auszufüllen gesucht, indem ich diese Salze von neuem darstellte und in der angedeuteten Richtung als Vergleichsobjekte prüfte.

1. Methylguanidin aus Kreatin. Diese Verbindung wurde durch Oxydation von naturellem, aus Fleischextrakt dargestelltem Kreatin nach Angabe von Neubauer (Ann. 119, 46) erhalten. Golddoppelsalz: Gelbe Nadeln vom Schmp. 198—200°. Platindoppelsalz: Orangerote, tafelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 194—195°.

2. Methylguanidin aus Cyanamid und Methylamin. Dieses Präparat war als Hydrochlorid in den Werkstätten von Theodor Schuchardt in Görlitz nach dem Verfahren von Erlenmeyer dargestellt worden. Die aus dem Chlorhydrat gewonnenen Platin- und Goldsalze stimmten in der Form und in den Schmelzpunkten vollkommen mit den entsprechenden, aus Kreatin erhaltenen Methylguanidinverbindungen überein. Schmelzpunkte des Golddoppelsalzes 198—200°, des Platindoppelsalzes 194—195°.

3. Methylguanidin aus Fleischextrakt und Harn. Diese Methylguanidine wurden mir von Herrn Professor

Kutscher in Gestalt ihrer Golddoppelsalze in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt. Beide Doppelsalze bildeten gelbe Nadeln, welche übereinstimmend bei 198—200° schmolzen.

4. Methylguanidin aus Methylglykocyamidin. Zur Aufklärung der Konstitution dieses von Korndörfer dargestellten Isomeren des Kreatinins war das Studium des daraus durch Oxydation erhältlichen Methylguanidins von großer Bedeutung. Ein Vergleich dieses Methylguanidins mit obigen Methylguanidinen ergab das bemerkenswerte Resultat, daß in demselben nicht die erwartete Verbindung $CH_3N{:}\,C{<}^{NH_2}_{NH_2}$, sondern das mit den vorstehenden Basen identische Methylguanidin $HN{:}\,C{<}^{NH_2}_{NH.CH_3}$ vorlag (vergl. eine demnächst in diesem Archiv erscheinende Arbeit des Verfassers „Ueber das Glykocyamin und das Glykocyamidin"). Die aus demselben dargestellten Gold- und Platindoppelsalze stimmten in den Schmelzpunkten und in der Krystallform vollkommen mit den im vorstehenden beschriebenen Doppelsalzen überein. Schmelzpunkte des Goldsalzes 198—200°, des Platinsalzes 194—195°.

Mit obigen Methylguanidinen dürfte auch das von Brieger (l. c.) bei der Fleischfäulnis erhaltene Methylguanidin, dessen Golddoppelsalz bei 198° schmilzt (Schmelzpunkt des Pikrates 192°), identisch sein. Das gleiche dürfte der Fall sein mit dem Methylguanidin, welches Emil Fischer bei der Oxydation des 1,7-Dimethylguanins erhielt (Schmelzpunkt des Pikrats 200°).

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

223. Ueber einige Guanidinderivate[1]).

Von Dr. med. et phil. Martin Schenck.

Das Studium der direkten Methylierungsprodukte des Guanidins (vergl. die vorstehende Abhandlung) machte es erforderlich, auch das symmetrische Dimethylguanidin nach den Angaben von Erlenmeyer (l. c.) als Vergleichsobjekt in den Bereich der

[1]) Inaugural-Dissertation, Marburg 1907.

Untersuchung zu ziehen. Ferner wurde versucht, auf einem entsprechenden Wege zu dem symmetrischen Tetramethylguanidin zu gelangen. Die Verschiedenheit, welche hierbei in dem Reaktionsverlauf zwischen Jodcyan und Methylamin, sowie Jodcyan und Dimethylamin beobachtet wurde, ließ es weiter von Interesse erscheinen, auch das Verhalten dieser Verbindung gegen einige andere Aminbasen zu studieren. Ich habe daher das Jodcyan auch mit Aethylendiamin, Propylendiamin, Trimethylendiamin, Anilin, Glykokoll und Glycinamid (s. folg. Abhandl.) in Reaktion versetzt.

Um ein Bild von dem Mechanismus aller dieser Reaktionen zu gewinnen, informierte ich mich zunächst über den Reaktionsverlauf, welcher sich bei der zuerst von Bannow[1]) beschriebenen Bildung von Guanidin aus Jodcyan und alkoholischem NH_3 abwickelt. Ich erhitzte zu diesem Zwecke nach der von Bannow gegebenen Vorschrift Jodcyan mit dem dreifachen Gewicht alkoholischen Ammoniaks (von 10%) im Einschmelzrohr drei Stunden im Wasserbad und erhielt auf diese Weise reichliche Mengen von jodwasserstoffsaurem Guanidin. Dieses Salz wurde, nach dem Entfernen des Jods durch AgCl, in die Golddoppelverbindung des Guanidins übergeführt und das Aurat durch die Analyse charakterisiert. Das Auftreten einer flüchtigen Fettsäure, welches Ossikovszky[2]) bei dieser Reaktion beobachtet haben will, konnte ich nicht konstatieren.

Was den Verlauf der Reaktion anbetrifft, so ist die Annahme naheliegend, daß der Bildung des Guanidins die des Cyanamids vorausgeht, so daß die Entstehung von Guanidin hierbei nur auf einen ähnlichen Prozeß zurückzuführen ist, wie sich derselbe zwischen Chlorcyan und alkoholischem Ammoniak nach Erlenmeyer[3]) abwickelt:

$$N{\equiv}C{-}Cl + 2\,NH_3 = N{\equiv}C{-}NH_2 + NH_4Cl$$

und

$$N{\equiv}C{-}NH_2 + NH_3.HCl = C\begin{cases}NH_2\\ =NH.HCl.\\ NH_2\end{cases}$$

Während jedoch bei der Erlenmeyer'schen Reaktion sich das intermediär gebildete Cyanamid mit Leichtigkeit isolieren läßt, gelang es Bannow nicht, bei der Einwirkung von Jodcyan auf alkoholisches NH_3 die intermediäre Bildung von Cyanamid

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **4**, 161.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **5**, 668.
[3]) Ann. d. Chem. **146**, S. 259.

nachzuweisen. Bannow sieht eine Möglichkeit der Erklärung dieser Tatsache in der leichten Löslichkeit des anfangs gebildeten Jodammoniums in Alkohol, welche eine sofortige weitere Einwirkung desselben auf das zugleich entstandene Cyanamid veranlassen soll. Ich habe versucht, ob es nicht durch etwas abgeänderte Versuchsbedingungen möglich sein würde, auch bei der Bannow'schen Reaktion die Bildung von Cyanamid und Jodammonium als Zwischenprodukte zum Nachweis zu bringen.

Es wurde zu diesem Zweck 1 g Jodcyan mit der dreifachen Menge alkoholischen Ammoniaks von 10% in ein Glasgefäß gebracht und dieses verschlossen 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen (Probe a); eine zweite Probe blieb in der gleichen Weise 14 Tage lang sich selbst überlassen (Probe b). Bei beiden Versuchen war die weitere Behandlung des Reaktionsproduktes die gleiche. Aus der braungefärbten Flüssigkeit wurde zunächst das Ammoniak durch Hindurchsaugen eines kräftigen Luftstromes mit der Wasserstrahlpumpe entfernt, die Lösung dann unter Zusatz von 1—2 Tropfen verdünnter Essigsäure (um eine eventuelle Polymerisation des Cyanamids zu verhindern) bei mäßiger Wärme stark eingeengt und schließlich im Exsikkator zur Trockne verdunstet. Der Trockenrückstand wurde mit Aether aufgenommen, wobei ein Teil ungelöst zurückblieb, welcher nochmals mit Aether behandelt wurde; die ätherischen Lösungen wurden alsdann vereinigt. Das in Aether nicht Gelöste war bei der Probe a nur sehr gering, es ließ sich Jod und Ammoniak darin nachweisen, so daß es sich dabei vermutlich nur um Jodammonium handelte; bei Probe b war der in Aether unlösliche Rückstand etwas beträchtlicher. Er wurde in Wasser gelöst und aus der Lösung dann durch frisch gefälltes Chlorsilber das Jod entfernt; das Filtrat vom Jodsilber gab mit Goldchloridlösung versetzt die charakteristischen langen Nadeln des Guanidinaurats und entwickelte auf Zusatz von KOH Ammoniak.

Die aus dem eingetrockneten Reaktionsprodukte erhaltenen ätherischen Lösungen wurden bei beiden Proben zur Isolierung des Cyanamids mit Wasser ausgeschüttelt, die wässerigen Auszüge (A) unter Zusatz von 1—2 Tropfen Essigsäure auf dem Dampfbade vorsichtig eingeengt und zuletzt im Exsikkator zur Trockne verdunstet. Die nach dem Ausschütteln mit Wasser restierenden ätherischen Lösungen wurden bei gelinder Wärme vom Aether befreit, der Rückstand mit Wasser verdünnt und aus der Lösung durch Zusatz von wenig schwefliger Säure die Braunfärbung (Perjodide) entfernt. Hierauf wurde das Jod durch frisch gefälltes

Chlorsilber beseitigt und die Filtrate vom Jodsilber eingeengt. Durch Zusatz von Goldchlorid ließen sich aus Probe a erst nach einigem Stehen nur spärliche Krystallnadeln von Guanidingolddoppelsalz, bei Probe b dagegen sofort reichliche Mengen von Guanidinaurat (kenntlich am hohen Zersetzungspunkt 275—278° und an der Krystallform) isolieren.

Die Trockenrückstände der wässerigen Auszüge A wurden zur weiteren Reinigung von neuem mit Aether aufgenommen, wobei bei Versuch a nur wenig, bei Versuch b etwas mehr ungelöst zurückblieb. Die ätherischen Lösungen wurden schließlich bei mäßiger Wärme zur Trockne verdunstet und die Rückstände mit Wasser aufgenommen. Bei beiden Proben entstand auf Zusatz von Ammoniak und Silbernitratlösung in diesen wässerigen Lösungen der charakteristische eigelbe Niederschlag des Cyanamidsilbers.

Beide Versuche habe ich hierauf in der gleichen Weise und mit dem gleichen Resultat nochmals ausgeführt.

Eine Bildung von Dicyandiamid, welches durch Polymerisation von Cyanamid leicht entstehen konnte, ließ sich in keinem Falle nachweisen.

Es dürfte somit keinem Zweifel unterliegen, daß der Bildung des Guanidins aus Jodcyan und alkoholischem Ammoniak die des Cyanamids vorhergeht, ebenso wie dies bei der Erlenmeyer'schen Chlorcyanreaktion (s. oben) der Fall ist.

Einwirkung von Jodcyan auf Methylamin.

Nach der Bannow'schen Reaktion war zu erwarten, daß die Einwirkung von alkoholischem Methylamin auf Jodcyan sich in folgender Weise vollziehen würde:

$$JCN + 2\,NH_2CH_3 = CH_3NH.CN + NH_2.CH_3.HJ$$

und

$$CH_3NH.CN + NH_2CH_3.HJ = NHC(NHCH_3)_2.HJ,$$

mit anderen Worten, daß als Endprodukt ein symmetrisch zweifach methyliertes Guanidin resultieren würde. In der Tat ist es auch Erlenmeyer[1]) gelungen, symmetrisches Dimethylguanidin nach dieser Methode zu gewinnen. Ueber die näheren Versuchsbedingungen macht Erlenmeyer in der kurzen darüber vorliegenden Notiz (a. a. O.) keine Angaben, ausführlichere Mitteilungen werden zwar angekündigt, scheinen aber nicht erfolgt zu sein. Um

[1]) Ber. 14, 1868.

die Eigenschaften, insbesondere die Schmelzpunkte, des Gold- und Platindoppelsalzes des symmetrischen Dimethylguanidins, zum Vergleich mit Dimethylguanidin anderer Provenienz, kennen zu lernen, habe ich daher alkoholisches Methylamin auf Jodcyan unter den gleichen Bedingungen einwirken lassen, die Bannow bei der Darstellung von Guanidin aus Jodcyan und Ammoniak einhielt.

Zu diesem Zwecke wurden 5 g Jodcyan mit 3 g Methylamin (in 10% iger alkoholischer Lösung), entsprechend ca. 3 Mol. NH_2CH_3 auf 1 Mol. JCN, im Einschmelzrohr mehrere Stunden lang im Dampfbade erhitzt. Das schwach braungefärbte Reaktionsprodukt wurde dann auf dem Wasserbade vorsichtig eingeengt und mit Wasser aufgenommen. Ohne Rücksicht auf geringe Mengen ungelöster, brauner, öliger Tropfen (Perjodide) zu nehmen, entfernte ich das Jod durch frisch gefälltes Chlorsilber und engte das Filtrat vom Jodsilber nebst Waschwasser stark ein. Ein Teil der eingeengten Flüssigkeit wurde hierauf mit Platinchlorid, ein anderer Teil mit Goldchlorid versetzt. Aus beiden Lösungen schieden sich alsbald Krystalle aus, das Platinsalz in langen, derben, undurchsichtigen Nadeln, das Goldsalz teils ebenfalls in Nadeln, teils in mehr tafelförmigen Gebilden. Das Platinsalz wurde aus Wasser unter Zugabe von wenig Platinchlorid umkrystallisiert, wobei es wieder in derben Nadeln, zum Teil aber auch in etwas breiteren und kürzeren Stücken zum Vorschein kam. Beide Formen zeigten denselben Schmelzpunkt 197° (nicht ganz scharf). Eine Analyse des Chloroplatinates:

0,2440 g Substanz (bei 100° ohne Gewichtsverlust getrocknet) lieferten 0,0815 g Pt.
Gefunden: 33,40%

lehrte, daß in der Tat Dimethylguanidin vorlag, dessen Platindoppelsalz 33,36% Pt fordert. Ein Präparat anderer Darstellung, in der gleichen Weise, wie eben beschrieben, gewonnen, schmolz ebenfalls bei 196—197° und gab 33,49% Pt:

0,3482 g Substanz (bei 100° getrocknet) lieferten 0,1166 g Pt.
Gefunden: 33,49% Pt.

Aus der Mutterlauge dieses letzteren Salzes krystallisierten noch weitere kompakte Krystalle von rhombischer Gestalt und vom Schmelzpunkt 196—197°:

0,2636 g Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,0880 g Pt.
Gefunden: 33,38%. Berechnet: 33,36%.

Das in Nadeln und Tafeln krystallisierende Aurat zeigte auch nach dem Umkrystallisieren aus Wasser, unter Zugabe von wenig Goldchlorid, beide Formen. Sie hatten denselben Schmelzpunkt 122° (ziemlich scharf); beim Trocknen bei 100° nahm die Substanz nur unbedeutend an Gewicht ab.

0,2839 g gaben 0,1307 g Au.

Gefunden: 46,04%. Für Dimethylguanidinaurat berechnet sich 46,16% Au.

Die Reste der analysierten Gold- und Platinsalze wurden in Wasser gelöst, aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff das Gold bezw. Platin entfernt, die Filtrate vom Schwefelplatin und Schwefelgold dann vereinigt und auf dem Wasserbade sehr stark eingeengt. Der restierende dünne Sirup wurde alsdann im Exsikkator zur Krystallisation aufgestellt. Es schieden sich nach einigem Stehen weiße Krystallnadeln aus, die abgesaugt wurden. Sie erwiesen sich als sehr hygroskopisch, wie dies bereits auch Erlenmeyer für das Chlorid des symmetrischen Dimethylguanidins angibt. Ein Teil des Chlorids wurde durch Lösen in Wasser und Behandeln mit Silbernitratlösung in das Nitrat übergeführt, das beim Stehen des eingeengten Filtrates vom Chlorsilber (nach Entfernung des überschüssigen Silbers durch H_2S) im Exsikkator sich allmählich in zu dünnen Tafeln zusammengelagerten Nadeln ausschied, die auch etwas hygroskopisch waren, aber bei weitem nicht in dem Maße, wie es bei dem Chlorhydrat der Fall ist.

Eine andere Probe des Chlorids wurde in Wasser gelöst und mit wässeriger Natriumpikratlösung versetzt. Die alsbald sich ausscheidenden Nadeln des pikrinsauren Dimethylguanidins zeigten den Schmelzpunkt 178°.

Einwirkung von Jodcyan auf Dimethylamin.

Da Jodcyan und Methylamin symmetrisches Dimethylguanidin geben, konnte man erwarten, daß durch Einwirkung von Dimethylamin auf Jodcyan vielleicht ein symmetrisches Tetramethylguanidin entstehen würde.

Zur Prüfung dieser Annahme wurden 3 g Jodcyan mit 2,5 g Dimethylamin in 10%iger, absolut alkoholischer Lösung im Einschmelzrohr mehrere Stunden lang bei Dampfbadtemperatur erhitzt. Das gewählte Mengenverhältnis war derartig, daß auf 1 Mol. Jodcyan etwa 3 Mol. Dimethylamin zur Anwendung kamen. Das braungefärbte Reaktionsprodukt wurde auf dem Wasserbade stark eingeengt (bis fast zur Trockne) und mit Wasser aufgenommen,

wobei geringe Mengen brauner, öliger Massen ungelöst zurückblieben. Diese wurden durch Zusatz von etwas schwefliger Säure entfärbt und zersetzt, darauf das Jod durch frisch gefälltes Chlorsilber entfernt und das Filtrat vom Jodsilber nebst Waschwasser stark eingeengt. Ein Teil der eingeengten Lösung wurde dann mit Goldchlorid, der größere Teil mit Platinchloridlösung versetzt. Hierbei erhielt ich ein nadelförmiges Goldsalz vom Schmelzpunkt192°, das, wie die Analyse zeigte, in der Hauptsache aus dem Aurat von unverändertem Dimethylamin bestehen mußte:

0,1488 g Substanz (bei 100° ohne wesentlichen Gewichtsverlust getrocknet) gaben 0,0754 g Au.

Gefunden: 50,67% Au. Berechnet für Dimethylaminaurat: 51,21%, für Tetramethylguanidingolddoppelsalz dagegen: 43,32% Au.

Aus der Mutterlauge der analysierten Krystalle schieden sich auf wiederholte Zugabe von Goldchlorid noch weitere Mengen ähnlicher Nadeln aus, die annähernd denselben Schmelzpunkt zeigten.

Auch aus der Platinlösung schieden sich beim Stehen nadelförmige Krystalle ab, die unscharf zwischen 191—193° schmolzen und nach der Analyse ebenfalls im wesentlichen aus Dimethylaminchloroplatinat bestehen mußten:

0,0895 g Substanz verloren bei 100° nichts an Gewicht und gaben 0,0346 g Platin.

Gefunden: 38,66% Pt. Berechnet für Dimethylaminchloroplatinat: 38,98%, für Tetramethylguanidinplatindoppelsalz: 30,44% Pt.

Die auf mehrfach wiederholtes Zufügen von Platinchloridlösung und vorsichtiges Einengen sich noch weiter ausscheidenden Krystallisationen (teils feine, teils derbe, breite Nadeln), zeigten alle annähernd denselben Schmelzpunkt von ca. 210°. Eine Probe von diesen Krystallen habe ich nochmals analysiert:

0,2226 g Substanz verloren bei 100° nur unbedeutend an Gewicht und lieferten 0,0869 g Pt.

Gefunden: 39,04%. Berechnet: 38,98% Pt.

Zum Vergleich habe ich alsdann eine kleine Menge des Platindoppelsalzes des Dimethylamins dargestellt; auch dieses Salz schmolz unscharf bei ca. 210°.

Es war also im vorliegenden Versuch, wenn überhaupt, nur eine äußerst minimale Reaktion in dem gewünschten Sinne eingetreten. Dieses abweichende Verhalten des Dimethylamins im Vergleich zum Monomethylamin erklärt sich vielleicht aus dem sekundären Charakter des Stickstoffatoms der ersteren Verbindung.

Einwirkung von Aethylendiamin auf Jodcyan.

Da das Aethylendiamin $NH_2.CH_2.CH_2.NH_2$ zwei primäre Amidogruppen enthält, so bestand die Hoffnung, daß es sich in seinem Verhalten gegen Jodcyan dem Methylamin ähnlicher zeigen würde, als dies beim Dimethylamin der Fall war. Wegen der Schwerlöslichkeit des Aethylendiaminchloroplatinates empfiehlt es sich, bei der Reaktion einen Ueberschuß der Base zu vermeiden, da sonst bei der Charakterisierung des gebildeten Reaktionsproduktes als Platindoppelsalz Schwierigkeiten erwachsen. Diese Erfahrung mußte ich bei dem ersten Versuche, wo auf 1 Mol. Jodcyan ca. 2 Mol. Diamin in Anwendung gebracht worden waren, machen. In der Folge habe ich daher auf 1 Mol. Jodcyan nur ca. ½—1 Mol. Aethylendiamin angewendet. Dementsprechend wurden 3 g Jodcyan mit 1 g Aethylendiaminhydrat

$$\left(\begin{matrix} CH_2.NH_2 \\ | \\ CH_2.NH_2 \end{matrix} + H_2O \right)$$

in 10 g absolutem Alkohol gelöst und diese Lösung im Einschmelzrohr bei Dampfbadtemperatur mehrere Stunden lang erhitzt. Die weitere Behandlung des Reaktionsproduktes erfolgte in der bereits mehrfach beschriebenen Weise mit wenig schwefliger Säure und mit frisch gefälltem Chlorsilber etc. Das vom Jodsilber getrennte Filtrat wurde wieder stark konzentriert und mit Platinchloridlösung versetzt. Nach einigem Stehen schieden sich in reichlicher Menge durchsichtige, braunrot gefärbte, prismenförmige Krystalle aus, die, im Schmelzröhrchen erhitzt, bei ca. 190° sich zersetzten.

0.3177 g Substanz verloren beim Trocknen bei 100° nichts an Gewicht und gaben 0,1064 g Pt.

Gefunden: 33,49% Platin.

Eine Verbindung von der Formel:

$$\begin{matrix} & & NH—CH_2 \\ & \diagup & \\ C & : & NH \\ & \diagdown & \\ & & NH—CH_2 \end{matrix}$$

($C_3N_3H_7$), deren Bildung erwartet worden war, würde in ihrem Chloroplatinat $(C_3N_3H_7.HCl)_2PtCl_4$ 33,59% Pt verlangen.

Aus dem nicht analysierten Teil des Platinates wurde durch Entfernen des Pt mit Schwefelwasserstoff in bekannter Weise eine Lösung des Chlorids hergestellt (Lösung F). Ein Teil dieser Lösung, auf dem Wasserbade stark konzentriert und im Exsikkator zur Krystallisation aufgestellt, lieferte nach längerem Stehen weiße, sehr zerfließliche, blätterige Krystallmassen. Ein anderer Teil

wurde mit Silbernitratlösung behandelt und das Filtrat vom Chlorsilber nach Entfernen des überschüssigen Silbers durch H_2S und starkem Einengen auf dem Dampfbad im Exsikkator zur Krystallisation gebracht. Auch das Nitrat der Base, das sich allmählich in feinen, weißen Nadeln ausschied, ist ziemlich hygroskopisch.

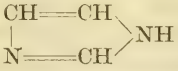
Ein weiterer Teil der Lösung F wurde mit wässeriger Pikrinsäure versetzt, worauf sich allmählich lange, gelbe Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 219° ausschieden.

Der Rest der Lösung F wurde in das Goldsalz verwandelt, welches nach einiger Zeit in kleinen, gelben Nadeln zur Ausscheidung gelangte. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle lag bei 210°. Die Analyse der bei 100° ohne Gewichtsabnahme getrockneten Substanz ergab einen mit dem theoretisch berechneten gut übereinstimmenden Wert:

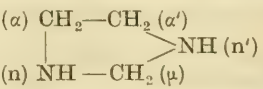
0,2554 g Substanz lieferten 0,1184 g Au.

Gefunden: 46,36% Au. Berechnet für $C_3H_7N_3.HCl.AuCl_3$: 46,38%.

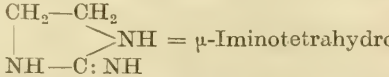
Soweit ich die betreffende Literatur habe verfolgen können, ist eine Base, wie die eben beschriebene, bisher noch nicht bekannt; man würde dieselbe als Aethylenguanidin zu bezeichnen haben. Allerdings kann man die Base auch in Beziehung bringen zum Glyoxalin oder Imidazol:



und sie dann von einem Tetrahydroglyoxalin:



durch Ersatz der beiden Wasserstoffatome des μ-Kohlenstoffatoms durch die Imidogruppe ableiten:



Ein zweifach phenyliertes Aethylenguanidin ist übrigens von Traube und v. Wedelstädt[1]) durch ½ stündiges Kochen von Diphenyl-dicyan-aethylendiamin: $C_6H_5.N(CN).CH_2.CH_2.N(CN).C_6H_5$ mit 20% iger Salzsäure erhalten worden. Als intermediärer Körper entstand hierbei wahrscheinlich zunächst Diphenylcyan-aethylendiamin, welches sich dann unter Ringschluß zu dem Aethylen-diphenyl-guanidin umlagerte.

[1]) Ber. **33**, 1385.

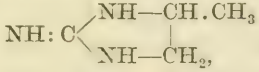
Einwirkung von Jodcyan auf Propylendiamin.

Wie bei dem vorigen Versuche brachte ich auf 1 Mol. Jodcyan etwas weniger als 1 Mol. der Base in Anwendung. Dementsprechend wurden 3 g Jodcyan mit 1 g Propylendiamin, $NH_2.CH_2.CH(CH_3).NH_2$, in 10 g absolutem Alkohol gelöst und die Lösung im Einschmelzrohr ca. 4 Stunden lang bei Dampfbadtemperatur erhitzt. Das braungefärbte Reaktionsprodukt wurde vorsichtig stark konzentriert, dann mit Wasser verdünnt, wobei wieder braune, ölige Massen zurückblieben, die durch Erwärmen mit wenig schwefliger Säure unter Entfärbung zersetzt und in Lösung gebracht wurden. Nach Entfernen des Jods mit Chlorsilber wurde das stark eingeengte Filtrat vom Jodsilber mit Platinchloridlösung versetzt. Die nach einiger Zeit langsam sich ausscheidenden, dunkelgefärbten, prismenförmigen Krystalle zeigten einen Schmelzpunkt von 194—195°.

0,3822 g Substanz verloren bei 100° nichts an Gewicht und gaben 0,1226 g Pt.

Gefunden: 32,08% Pt.

Für das Platindoppelsalz einer Base von der Formel:



$(C_4H_9N_3.HCl)_2PtCl_4$, würde sich ein Platinwert von 32,04% berechnen.

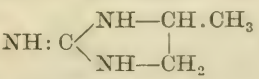
Der nicht analysierte Teil des Chloroplatinates wurde durch Entfernen des Platins mittelst Schwefelwasserstoffs etc. in das Goldsalz übergeführt. Aus der Goldlösung schieden sich allmählich eigentümlich geformte, lange, federförmige Krystalle aus, die bereits bei 100° (unscharf) schmolzen.

0,2564 g Substanz verloren beim vorsichtigen Trocknen bei etwa 70° nichts an Gewicht und gaben 0,1150 g Au.

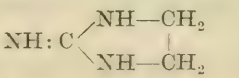
Gefunden: 44,85% Au.

Eine Verbindung der Formel $C_4H_9N_3.HCl.AuCl_3$ würde 44,90% Au verlangen.

Die erhaltene Base: Propylenguanidin



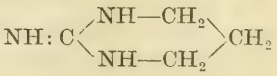
würde sich als das nächst höhere Homologe des Aethylenguanidins



darstellen. Nach der vorhin erwähnten Nomenklatur könnte man sie auch als α (oder α')-Methyl-μ-Iminotetrahydroglyoxalin bezeichnen. Die beiden Stellen α und α' sind natürlich (ebenso wie n und n') gleichwertig.

Einwirkung von Jodcyan auf Trimethylendiamin.

Bei dieser Reaktion wurde die Bildung eines Trimethylenguanidins



erwartet.

Das für diesen Zweck erforderliche Trimethylendiamin stellte ich mir nach den von Fischer und Koch[1]) gegebenen Vorschriften aus Trimethylenbromid und alkoholischem Ammoniak dar: 30 g Trimethylenbromid wurden mit 270 g einer bei 0° gesättigten, alkoholischen Ammoniaklösung in einem gut verschlossenen Gefäß ca. 5 Tage lang bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach dieser Zeit löste sich eine Probe des Reaktionsgemisches, auf einem Uhrglas verdunstet, vollständig in Wasser auf, ein Zeichen dafür, daß alles Bromid verschwunden war. Nunmehr wurde die ganze Menge in einem Becherglase eingedampft, wobei sich zierliche, weiße Krystalle ausschieden, und schließlich zur Trockne verdunstet. Der Salzrückstand wurde hierauf in Wasser gelöst, die Lösung mit überschüssigem Alkali versetzt und die flüchtigen Basen abdestilliert. Die ersten Anteile des Destillates, die neben Diamin Ammoniak enthielten, wurden besonders aufgefangen und einige Zeit bis zur Entfernung des Ammoniaks am Rückflußkühler gekocht, hierauf wurden sie mit dem Hauptdestillate wieder vereinigt. Dieses neutralisierte ich dann mit Salzsäure und engte es stark ein. Aus der konzentrierten Lauge schieden sich beim Stehen über Schwefelsäure gut ausgebildete Krystalle des Trimethylendiaminchlorhydrats ab. Um die freie Base zu gewinnen, wurde nunmehr das gepulverte Hydrochlorat mit wenig konzentrierter Kalilauge übergossen und in das breiartige Gemisch gepulvertes Aetzkali allmählich eingetragen. Das Gemisch destillierte ich dann aus dem Oelbade unter langsamem Steigern der Temperatur des Bades auf 200°. Das klare Destillat, welches neben der Base Wasser enthält, wurde mit festem Aetzkali versetzt, wobei es sich in eine wässerige und eine ölige Schicht schied. Die letztere (ca. 4,6 g)

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 17, 1799.

hob ich ab — nach Fischer und Koch (l. c.) würde sie zur Darstellung der wasserfreien Base über Baryumoxyd zu trocknen und nochmals zu destillieren sein — und verwendete sie direkt zum weiteren Versuch.

Auch hierbei brachte ich, wie in den beiden letzten Fällen, 1 Mol. Jodcyan mit etwas weniger als 1 Mol. des Diamins zusammen. Diesem Verhältnis entsprechend wurden 10,5 g Jodcyan mit 4,6 g Trimethylendiamin in ca. 50 ccm absolutem Alkohol gelöst und die Lösung im Einschmelzrohr mehrere Stunden lang bei Dampfbadtemperatur erhitzt. Die weitere Behandlung mit schwefliger Säure, frisch gefälltem Silberchlorid etc. war dieselbe, wie bereits mehrfach beschrieben. Auf Zusatz von Platinchlorid zu der Lösung des Chlorids entstand sofort eine feine, milchige Trübung, die sich nach einigem Stehen zu öligen Tropfen zusammenballte.

In der gleichen Weise verhielten sich Goldchlorid und wässerige Pikrinsäurelösung. Auch hier schieden sich stets ölige Massen ab.

Es ist mir bisher auf keine Weise gelungen, diese öligen Produkte in eine krystallisierte oder analysierbare Form zu bringen, weder durch Anwendung der verschiedensten Lösungsmittel, wie Wasser, Wasser und Alkohol, Alkohol und Aether, Aceton etc., noch durch Ausfällen der Edelmetalle mit Schwefelwasserstoff und erneute Zugabe von Platin- bezw. Goldchlorid. Auch das Chlorid selbst schied sich stets als ölige Schicht ab.

Dasselbe Resultat erhielt ich bei einem zweiten Versuch, in welchem ein von der Firma Dr. Schuchardt-Görlitz bezogenes Trimethylendiamin zur Verwendung kam.

Eine Reaktion war aber im vorliegenden Falle wohl zweifellos eingetreten; ich behalte mir daher die Wiederholung des Versuches vor, wobei sich vielleicht günstigere Krystallisationsbedingungen werden auffinden lassen.

Einwirkung von Jodcyan auf Anilin.

Da die aromatischen Amine sich in mancher Hinsicht von den aliphatischen unterscheiden, war es von Interesse, auch ihr Verhalten gegen Jodcyan kennen zu lernen. Ich wählte zu diesem Zwecke den Hauptvertreter der aromatischen Amine, das Anilin. In der Literatur findet sich eine Beobachtung von Rabe[1]) mitgeteilt, wonach bei der Einwirkung von Jodcyan auf Anilin ein Jodanilin vom Schmelzpunkt 83° gebildet werden soll. Ueber

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 10, 1717.

die näheren Versuchsbedingungen finden sich jedoch keine Angaben vor.

Ich wählte die Mengenverhältnisse derartig, daß auf 1 Mol. Jodcyan etwas weniger als 2 Mol. Anilin zur Anwendung gelangten; demgemäß erhitzte ich 3 g Jodcyan mit 3 g Anilin und 30 g absolutem Alkohol im Einschmelzrohr mehrere Stunden lang bei Dampfbadtemperatur. Das braungefärbte Reaktionsprodukt wurde alsdann auf dem Wasserbade etwas konzentriert. Auf Zusatz von schwefliger Säure (wässerige Lösung), welche die Braunfärbung beseitigen sollte, sowie beim Verdünnen mit Wasser fielen bräunlichweiße, krystallinische Massen aus, die durch Erwärmen der Flüssigkeit wieder in Lösung gingen, jedoch beim weiteren Konzentrieren derselben sich von neuem ausschieden. Ohne Rücksicht auf dieses Produkt zu nehmen, wurde stark eingeengt und nach dem Erkalten die Lösung durch Filtrieren (Filtrat A) von den ausgeschiedenen Massen getrennt. Die letzteren wurden mit absolutem Alkohol in der Wärme aufgenommen, wobei ein Teil rein weiß gefärbt zurückblieb. Dieser Rückstand begann, im Schmelzröhrchen erhitzt, bei ca. 215° sich zu schwärzen und zersetzte sich dann beim weiteren Steigern der Temperatur, ohne einen eigentlichen Schmelzpunkt zu zeigen, allmählich vollständig. Hierbei war im Schmelzröhrchen ein Auftreten von violetten Dämpfen zu beobachten.

Eine Probe dieser Verbindung, in wenig verdünnter Salpetersäure unter Erwärmen gelöst, gab mit Silbernitrat keine Fällung: Jod im ionisierten Zustand war demnach nicht vorhanden. Eine andere Probe wurde mit Natriumkarbonat geschmolzen und die Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen. Auf Zusatz von Chloroform und Chlorwasser trat eine starke Violettfärbung des Chloroforms ein: der Rückstand enthielt also Jod in organischer Bindung.

Aus der alkoholischen Lösung schieden sich beim Einengen noch weitere, weiße, krystallinische Massen aus, die sich beim Erhitzen ebenso verhielten wie das beim Aufnehmen mit Alkohol ungelöst Gebliebene.

Einen Teil dieses Produktes habe ich hierauf zur weiteren Identifizierung in heißem Wasser gelöst und der heißen Lösung dann einige Tropfen Salzsäure sowie Platinchlorid zugegeben. Es schied sich beim langsamen Erkalten ein eigentümlich hellgelb gefärbtes, aus glitzernden Blättchen bestehendes Salz ab, welches, beim Erhitzen im Schmelzröhrchen, von 200° ab sich allmählich zersetzte, ohne einen scharfen Schmelzpunkt zu zeigen. Auch

hierbei traten schließlich violette Dämpfe im Schmelzröhrchen auf. Eine Analyse:

0,1227 g Substanz (bei 100° getrocknet) lieferten 0,0274 g Platin

ergab einen Platinwert von 22,33%.

Ein Teil dieses Platindoppelsalzes wurde nochmals aus heißem Wasser umkrystallisiert, jedoch verhielt es sich danach beim Erhitzen ebenso wie vorher.

0,1816 g Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,0416 g Platin.

Gefunden: 22,91% Pt. Für das Platindoppelsalz des Jodanilins $(C_6H_4JNH_2.HCl)_2PtCl_4$ berechnet sich: 22,99% Pt.

Bei dem vorliegenden Reaktionsprodukt dürfte es sich also wohl nur um Jodanilin gehandelt haben.

Aus dem oben erwähnten Filtrat A wurden beim stärkeren Einengen noch weitere krystallinische Massen erhalten, die sich beim Erhitzen ebenso wie die oben beschriebenen, vom Alkohol nicht gelösten, bezw. aus der alkoholischen Lösung beim Konzentrieren ausgeschiedenen verhielten, nur daß beim Erhitzen die Schwärzung etwas früher, zwischen 190 und 200°, einzutreten begann.

Bei einer Wiederholung dieses Versuchs ließ ich das nach dem Erhitzen im Einschmelzrohr erhaltene braune Reaktionsprodukt nach mäßigem Konzentrieren ruhig stehen, wobei sich am Boden ein bräunliches Oel (vermutlich aus Jodanilin bestehend) absetzte. Durch Zusatz von Alkohol und Erwärmen wurde hierauf alles wieder in Lösung gebracht und die Flüssigkeit nunmehr mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es entstand hierdurch sofort eine reichliche Fällung von weißen Massen, die von der Flüssigkeit durch Absaugen getrennt wurden. Beim starken Einengen des Filtrates (A) schied sich noch eine weitere Menge derselben Verbindung aus, die mit der ersten Fällung vereinigt wurde. Der gesamte Niederschlag wurde dann aus heißem Wasser umkrystallisiert, wobei ich ein rein weißes, blätterig-krystallinisches Produkt erhielt. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen verhielt es sich ähnlich wie der im ersten Versuch erhaltene Körper: kein Schmelzpunkt, sondern allmähliche Zersetzung unter Entwickelung von Joddämpfen. Eine Schwefelbestimmung:

0,4950 g Substanz (bei 100° ohne Gewichtsverlust getrocknet), in siedendem Wasser gelöst und mit Chlorbaryum versetzt, lieferten 0,2130 g $BaSO_4$

ergab 5,91% Schwefel, während sich für Jodanilinsulfat $(C_6H_4JNH_2)_2H_2SO_4$ 5,98% S berechnet.

Zur weiteren Identifizierung wurde hierauf ein Teil des analysierten Produktes in heißem Wasser gelöst und der Lösung Platinchlorid zugegeben; es schieden sich alsbald wieder die oben beschriebenen, charakteristischen, glitzernden Blättchen aus, die auch beim Erhitzen dasselbe Verhalten wie früher zeigten.

Um das freie Jodanilin zu erhalten, löste ich einen Teil des Sulfats unter Erwärmen in salpetersäurehaltigem Wasser und neutralisierte die Lösung mit Natriumkarbonat: beim Erkalten schieden sich feine, filzige Nädelchen aus, die bei 64° schmolzen. Rabe (l. c.) fand für das von ihm aus Jodcyan und Anilin erhaltene freie Jodanilin den Schmelzpunkt 83°, während von Körner und Wender[1]) für die drei isomeren Jodaniline die folgenden Schmelzpunkte angegeben werden: Orthoverbindung 56,5°; Metaverbindung 27°; Paraverbindung 63°. Es dürfte sich daher bei dem von mir gewonnenen Produkt um Parajodanilin handeln.

Das Filtrat A wurde durch frisch gefälltes Chlorsilber in bekannter Weise vom ionisierten Jod befreit und das Filtrat vom Jodsilber stark konzentriert. Hierbei erfolgte eine weiße, krystallinische Abscheidung, die in der Hauptsache wohl noch aus schwefelsaurem Jodanilin, zum Teil vielleicht auch aus dem Chlorhydrat dieser Base bestand, welches ebenfalls in Wasser schwer löslich ist. Die von dieser Abscheidung getrennte Lösung wurde schließlich mit Platinchlorid versetzt, wodurch anfänglich keine Veränderung hervorgerufen wurde. Erst nach einiger Zeit trat zunächst eine Trübung und später die Abscheidung eines graubraunen, undeutlich krystallinischen Produktes ein, das sich beim längeren Stehen immer dunkler färbte. Ebenso verhielt sich die von demselben durch Filtrieren getrennte Mutterlauge auf erneuten Zusatz von Platinchlorid. Auch durch Extrahieren des braunen Produktes mit salzsäurehaltigem, 50%igem Alkohol und langsames Verdunsten der alkoholischen Lösung ließ sich die dunkle Färbung nicht beseitigen. Ich habe daher auf die Analyse dieser Substanz verzichtet.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, daß bei der Einwirkung von Jodcyan auf Anilin im wesentlichen nur Parajodanilin gebildet wird; Andeutungen für die Entstehung von Guanidinderivaten ließen sich nicht auffinden.

---

[1]) Gazz. chim. ital. **17**, S. 486.

Einwirkung von Jodcyan auf Glykokoll.

Da das Glykokoll als ein substituiertes Methylamin angesehen werden kann, nämlich als Methylamin, in welchem ein Wasserstoffatom der Methylgruppe durch Karboxyl ersetzt ist:

$NH_2.CH_3$	$NH_2.CH_2.COOH$
Methylamin	Glykokoll

so wurde versucht, auch diesen Körper mit Jodcyan in Reaktion zu versetzen, um hierdurch eventuell zu einem Guanidin zu gelangen, in welchem zwei Wasserstoffatome durch Gruppen $—CH_2.COOH$ ersetzt sind.

1 g Jodcyan, in ca. 3 g absolutem Alkohol gelöst, wurde zur Prüfung dieser Annahme mit einer Auflösung von 1,2 g Glykokoll in ca. 6 g Wasser versetzt und das Gemisch im zugeschmolzenen Rohre einige Stunden im Dampfbad erhitzt. Die Mengenverhältnisse waren so gewählt, daß auf 1 Mol. Jodcyan etwas mehr als 2 Mol. Glykokoll zur Anwendung gelangten; wegen der Schwerlöslichkeit des Glykokolls in Alkohol wurde die Reaktion nicht in absolutalkoholischer, sondern in ca. 50% iger Lösung vorgenommen. Das braungefärbte Reaktionsprodukt wurde vorsichtig bis zur Trockne verdunstet und der Trockenrückstand zweimal mit Methylalkohol aufgenommen. Das in Methylalkohol nicht Gelöste bildete eine weiße Krystallmasse, die süßen Geschmack zeigte und sich, im Schmelzröhrchen erhitzt, unscharf zwischen 221 und 231° zersetzte. Aminoessigsäure schmilzt unter Bräunung bei 232—236°. Zur weiteren Identifizierung wurde diese Krystallmasse mit Wasser aufgenommen und die wässerige Lösung einige Zeit mit frisch gefälltem Kupferhydroxyd gekocht. Dann wurde vom Ungelösten abfiltriert und das Filtrat an einen kühlen Ort zur Krystallisation beiseite gestellt. Aus der tiefblauen Lösung schieden sich nach einiger Zeit in reichlicher Menge blaue, nadelförmige Krystalle aus, welche der Analyse unterworfen wurden:

0,2874 g Substanz (lufttrocken) verloren beim Trocknen bei 130° 0,0226 g an Gewicht.

0,2648 g Substanz (bei 130° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet) lieferten, im Tiegel geglüht, 0,0990 g CuO.

Gefunden für lufttrockenes Salz: 7,86% H_2O; für bei 130° getrocknetes Salz: 37,39% CuO. Berechnet für $(CH_2NH_2COO)_2Cu + H_2O$: 7,84% H_2O; für $(CH_2NH_2COO)_2Cu$: 37,59% CuO.

Es handelte sich also bei dem in Methylalkohol unlöslichen Teile des Reaktionsproduktes um unverändertes Glykokoll. Aus

der Mutterlauge des analysierten Salzes schieden sich noch geringe Mengen der gleichen Krystallnadeln aus.

Auch aus dem methylalkoholischen Extrakt ließ sich ein charakteristisches Reaktionsprodukt nicht isolieren. Es war in diesem Falle offenbar überhaupt keine Reaktion zwischen Glykokoll und Jodcyan eingetreten.

Mit demselben negativen Resultat habe ich versucht, das Jodcyan auf freien Glykokolläther (in später noch zu erörternder Weise gewonnen) einwirken zu lassen. Weder beim ruhigen Stehen einer ätherischen Lösung von Glycinäther mit Jodcyan bei Zimmertemperatur, noch beim Erhitzen einer solchen Lösung am Rückflußkühler auf dem Wasserbade ließ sich eine Einwirkung im Sinne der Bildung eines Guanidinderivates nachweisen. Ebensowenig war dies bei mehrstündigem Erhitzen von Glykokolläther und Jodcyan in absolut-alkoholischer Lösung im Einschmelzrohr bei Dampfbadtemperatur möglich.

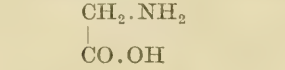
Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

224. Ueber das Glycinamid[1]).

Von Dr. med. et phil. Martin Schenck.

Das Glycinamid oder Glykokollamid:

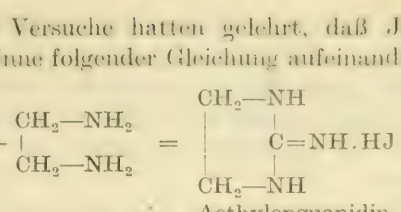


Glykokoll (Glycin) Glykokollamid (Glycinamid)

gehört zu den Verbindungen, welche in Rücksicht auf ihre leichte Zersetzlichkeit und relativ umständliche Darstellungsweise bisher nur vereinzelt den Gegenstand von Untersuchungen gebildet haben. Nach den Beobachtungen, welche ich bei der Einwirkung von Jodcyan auf aliphatische Monamine und Diamine gemacht habe (siehe die vorhergehende Abhandlung), mußte das Glycinamid als ein geeignetes Material erscheinen, um auf eine verhältnismäßig einfache Weise zu dem Glykocyamidin zu gelangen.

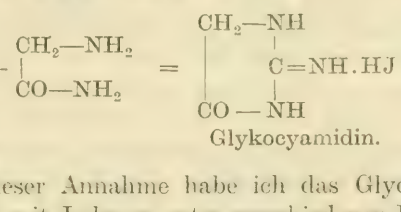
[1]) Inaugural-Dissertation, Marburg 1907.

Die erwähnten Versuche hatten gelehrt, daß Jodcyan und Aethylendiamin im Sinne folgender Gleichung aufeinander reagieren:



Aethylenguanidin.

Es lag daher die Möglichkeit vor, daß Jodcyan und Glycinamid in entsprechender Art miteinander in Reaktion treten könnten:



Glykocyamidin.

Zur Prüfung dieser Annahme habe ich das Glycinamid von neuem dargestellt und mit Jodcyan unter verschiedenen Bedingungen in Reaktion versetzt.

Das Glycinamid ist zuerst von W. Heintz[1]) dargestellt und untersucht worden. Heintz ging hierbei vom Monochloressigsäureäther aus, den er mit dem achtfachen Volum einer gesättigten Lösung von Ammoniak in Alkohol zunächst einige Tage sich selbst überließ, wobei sich Krystalle von Monochloracetamid abschieden. Wurde dieses Gemisch nun auf 60—70° erwärmt, so lösten sich die Krystalle allmählich wieder auf, während Salmiak auskrystallisierte. War die Mischung 24 Stunden dieser Temperatur ausgesetzt gewesen, so wurde vom ausgeschiedenen Salmiak abfiltriert, das noch vorhandene freie Ammoniak durch Verdunsten unter einer Glocke neben Schwefelsäure entfernt und die durch Zusatz von möglichst wenig Wasser erhaltene Lösung mit salzsäurehaltigem, alkoholischem Platinchlorid im Ueberschuß behandelt. Vermöge seiner leichten Löslichkeit in Wasser konnte dann das Chloroplatinat des Glycinamids vom Platinsalmiak, sowie von den Platindoppelsalzen zweier Nebenprodukte, des Diglykolamidsäureamids und des Triglykolamidsäureamids, getrennt werden.

Auch aus dem Aethyläther des Glykokolls beabsichtigte Heintz[2]) durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak das Glycinamid darzustellen; es gelang ihm jedoch nicht, den hierzu erforderlichen Glykokolläther in reinem Zustande zu gewinnen.

[1]) Ann. d. Chem. 148, S. 190.
[2]) Ann. d. Chem. 150, S. 67.

Dagegen vermochte Heintz durch Erhitzen von trockenem Glykokollpulver mit absolut-alkoholischem, gesättigtem Ammoniak auf 155—165° Glykokollamid herzustellen, wenn auch die Ausbeute zu wünschen übrig ließ und nur durch Anwendung eines sehr großen Ueberschusses an alkoholischem Ammoniak einigermaßen erhöht werden konnte.

Das Glycinamid ist von Heintz in Gestalt seines Platindoppelsalzes und seines Hydrochlorids analysiert und eingehender studiert worden. Auf eine genauere Untersuchung des freien Glycinamids, welche seine feste, krystallinische Masse von stark alkalischer Reaktion bildet, hat dieser Forscher wegen seiner leichten Zersetzlichkeit und seiner Zerfließlichkeit verzichtet.

Ich habe zur Darstellung des Glycinamids einen etwas anderen Weg eingeschlagen, indem ich das nach dem Heintz schen Verfahren als Zwischenprodukt auftretende Monochloracetamid, welches nach einer kurzen Bemerkung von H. Schiff[1]) leicht in diese und verwandte Verbindungen verwandelt werden kann, direkt als Ausgangsmaterial wählte. Da Schiff über die Art der Ueberführung des Monochloracetamids in Glycinamid keine näheren Angaben macht, so habe ich das Ammoniak unter verschiedenen Bedingungen auf diese Verbindung einwirken lassen. Zunächst bediente ich mich hierzu einer wässerigen Ammoniaklösung.

Es wurden 3—4 g trockenes Chloracetamid mit 40 ccm (etwa der zehnfachen Menge) 30% igem wässerigem Ammoniak in einem kleinen Erlenmeyerkolben übergossen und das Gemisch, das alsbald in eine klare Lösung überging, verschlossen 14 Tage lang sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit wurde das Reaktionsgemisch durch vorsichtiges Eindampfen in flacher Schale bei mäßiger Wärme vom überschüssigen Ammoniak befreit und schließlich im Exsikkator zur Trockne gebracht. Der Rückstand bestand aus weißen, etwas hygroskopischen Krystallnadeln, die bei 160° unscharf schmolzen. Ein Teil dieser Krystalle wurde zur Identifizierung in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit etwas Salzsäure und Goldchlorid versetzt. Nach einigem Stehen schieden sich gut ausgebildete, derbe Nadeln aus vom Schmelzpunkt 197—198°:

0,5644 g Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 34,3 ccm N bei 19° C. und 743,6 mm Hg.

Gefunden: 6,95% N. Berechnet für Glycinamidaurat $NH_2.CO.CH_2.NH_2.HCl.AuCl_3$: 6,78% N.

---

[1]) Ann. d. Chem. **319**, S. 301.

Außer Glycinamid schienen Nebenprodukte, wie Di- und Triglykolamidsäureamid, hierbei nicht gebildet worden zu sein.

Ein zweiter Versuch, in genau der gleichen Weise angestellt, wie der eben beschriebene, lieferte dasselbe, in prismenförmigen Krystallen sich ausscheidende, in Wasser verhältnismäßig leicht lösliche Goldsalz vom Schmelzpunkt 197—199°:

0,3682 g[1]) Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,1738 g Au.
Gefunden: 47,20% Au.
0,2930 g Substanz gaben 0,1386 g Au.
Gefunden: 47,30% Au.
0,5100 g Substanz gaben 30,1 ccm N bei 10,4° C. und 738,8 mm Hg.
Gefunden: 6,91% N. Für Glycinamidaurat berechnet: 47,62% Au und 6,78% N.

Außer Glycinamid schien auch hier keine andere Verbindung entstanden zu sein.

Weniger glatt als die eben beschriebenen Versuche verlief die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Chloracetamid im Einschmelzrohr bei Dampfbadtemperatur, indem hierbei Nebenprodukte gebildet wurden, die offenbar mit den von Heintz erhaltenen Verbindungen: Di- und Triglykolamidsäureamid identisch waren.

Es wurden 5 g trockenes Chloracetamid mit 20 ccm absolut-alkoholischer Ammoniaklösung (von ca. 10%, entsprechend einem Verhältnis von ungefähr 2 Mol. Ammoniak auf 1 Mol. Chloracetamid) im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden im Dampfbad erhitzt. Hierauf wurde von dem ausgeschiedenen Chlorammonium abgesaugt und die Lösung im Schwefelsäureexsikkator zur Verdunstung aufgestellt. Hierbei setzten sich am Boden der Schale zahlreiche, kleine, zum Teil rötlich gefärbte Warzen ab (Rückstand A). Davon wurde abgegossen, die Flüssigkeit nunmehr bei mäßiger Wärme stark konzentriert und schließlich im Exsikkator zur Trockne verdunstet. Dabei schieden sich ähnliche warzige Massen ab (Rückstand B).

Sowohl von Rückstand A wie von Rückstand B wurden Platin- und Golddoppelsalze dargestellt. Das aus A erhaltene Platinsalz schmolz bei 210°.

0,3936 g (bei 100° getrocknet) gaben 0,1146 g Pt.
Gefunden: 29,12% Pt.
0,2954 g (im Tiegel mit $NaHCO_3$ geglüht, Glührückstand mit H_2O extrahiert, die Lösung mit HNO_3 angesäuert und mit $AgNO_3$ gefällt) gaben 0,3776 g AgCl.

[1]) Von Herrn Dr. Gaze in liebenswürdiger Weise ausgeführt.

Gefunden: 31,61% Cl. Für Diglykolamidsäureamid-Chloroplatinat $[NH(CH_2CONH_2)_2.HCl]_2PtCl_4 = (C_4H_9N_3O_2.HCl)_2PtCl_4$ berechnet: 28,99% Pt und 31,66% Cl.

Aus B erhielt ich neben geringen Mengen intensiv rot gefärbter Nädelchen, die beim Aufschwemmen in Wasser leicht wieder in Lösung gebracht werden konnten, ebenfalls ein Platinat vom Schmelzpunkt 210°.

Das aus B erhaltene Goldsalz zeigte zwei verschiedene Formen: kleine, hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 180° und derbere, dunkelgelbe Prismen, die große Aehnlichkeit mit dem oben beschriebenen Glycinamidaurat zeigten und auch bei 197° schmolzen. Auch aus A wurde das Goldsalz vom Schmelzpunkt 180° gewonnen:

0,5130 g (bei 100° getrocknet) gaben 47,2 ccm N bei 17,5° C. und 744,8 mm Hg.

Gefunden: 10,60% N. Für ein Goldsalz der Formel $N(CH_2CONH_2)_3 HCl.AuCl_3 = C_6H_{12}N_4O_3.HCl.AuCl_3$ berechnet: 10,63% N.

Es lag also anscheinend das Aurat des Triglykolamidsäureamids vor.

Wegen dieser in großer Menge gebildeten Nebenprodukte habe ich den vorliegenden Versuch nicht weiter verfolgt. Will man das Glycinamid frei von diesen störenden Beimengungen erhalten, so ist bei weitem das zuerst eingeschlagene Verfahren (Chloracetamid + wässeriges Ammoniak, bei Zimmertemperatur) vorzuziehen. Man erhält hierbei natürlich zunächst das Chlorhydrat des Glycinamids. Will man daraus die freie Base darstellen, so kann man nach Heintz[1]) die Lösung der salzsauren Verbindung mit Silberoxyd behandeln. Man erhält dann eine wässerige Lösung der freien Base, die aber leicht beim Kochen, langsam auch schon in der Kälte, in Ammoniak und Glykokoll zerfällt.

Aus diesem Grunde erschien mir eine derartige Lösung wenig geeignet für meine weiteren, das Verhalten des Jodcyans gegen Glycinamid betreffenden Versuche. Ich habe daher noch auf einem anderen Wege Glycinamid dargestellt, nämlich durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf freien Glycinäther[2]), eine Reaktion, die schon Heintz angestellt hätte, wenn er im Besitze von reinem Glycinäther gewesen wäre (s. o.).

---

[1]) Ann. d. Chem. 148, S. 195.

[2]) In jüngster Zeit, nach dem Erscheinen meiner Dissertation (1907), ist das Glycinamid auch durch Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Glykokollester erhalten worden: Koenigs und Mylo, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 4427.

Beiläufig sei erwähnt, daß Versuche, durch Erhitzen des salzsauren Glycinäthers mit alkoholischem Ammoniak Glycinamid zu erhalten, nicht zum Ziele führten.

Den freien Glykokoläther stellte ich mir nach den von Emil Fischer[1]) gegebenen Vorschriften her: 50 g des salzsauren Glycinäthers wurden mit 25 g Wasser übergossen und mit 100 ccm Aether überschichtet. Unter starker Kühlung wurden dann 40 ccm 33%iger Natronlauge hinzugefügt und gekörntes Kaliumkarbonat so lange eingetragen, bis die wässerige Schicht in einen dicken Brei verwandelt war. Nach kräftigem Umschütteln wurde die ätherische Lösung abgegossen und der Rückstand noch zweimal ausgeäthert. Die vereinigten ätherischen Flüssigkeiten wurden zunächst mit gekörntem Kaliumkarbonat, danach mit trockenem Natriumsulfat insgesamt 24 Stunden stehen gelassen, nach dem Abgießen vom Natriumsulfat wurde der Aether hierauf verdampft und der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert. Die bei 11 mm Hg und 45° C. übergegangene Fraktion wurde zum Versuch verwendet.

15,5 g des erhaltenen freien Aethers wurden mit einem starken Ueberschuß von alkoholischem Ammoniak, 260 ccm einer etwa 5%igen Lösung (entsprechend einem Verhältnis von ca. 5 Mol. NH_3 auf 1 Mol. Glycinäther) in einer verschlossenen Flasche 2 bis 3 Wochen lang beiseite gestellt. Es schieden sich beim Stehen weiße, krystallinische Massen aus, die beim Erhitzen im Schmelzröhrchen sich allmählich schwärzten, aber bis 290° noch nicht geschmolzen waren. Sie zeigten keinen süßen Geschmack und gaben auch weder mit Eisenchlorid noch mit Kupfersulfat eine Reaktion, bestanden also sicher nicht aus Glykokoll. Vermutlich handelte es sich dabei um Glycinanhydrid. Von diesen Krystallmassen wurde abfiltriert, das Filtrat durch Hindurchleiten eines trockenen und kohlensäurefreien Luftstroms vom Ammoniak befreit, hierauf mit verdünnter wässeriger Salzsäure schwach angesäuert und die salzsaure Lösung im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure vorsichtig konzentriert. Nach starkem Einengen schieden sich 2 Formen von Krystallen aus: lange, derbe Nadeln[2]) vom Schmelzpunkt 185—190° und feinere Nädelchen, die zum Teil mit den derberen Formen identisch waren, zum Teil aus Chlorammonium bestanden. Aus einem Teil der langen Nadeln wurde

[1]) Chem. Zentralbl. 1901, I., S. 169.

[2]) Diese Nadeln gaben eine deutliche Biuretreaktion. Bereits Schiff (Ann. d. Chem. **310**, 37, Anm.) hat darauf aufmerksam gemacht, daß Glykokollamid die Biuretreaktion liefert.

das Golddoppelsalz dargestellt. Dasselbe zeigte ähnliche Gestalt wie das oben beschriebene, aus Chloracetamid und wässerigem Ammoniak etc. erhaltene Aurat des Glycinamids, und schmolz auch wie dieses bei 197—199°.

0,3025 g Substanz verloren bei 100° nur wenig an Gewicht und gaben 0,1439 g Au.

Gefunden: 47,57% Au. Berechnet für Glycinamidaurat: 47,62% Au.

Es war also in der Tat bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf freien Glycinester Glycinamid gebildet worden.

Zum weiteren Versuch wurde ein Teil der oben erwähnten alkoholischen Lösung von freiem Glycinamid, die durch den Luftstrom vom überschüssigen Ammoniak befreit worden war, — schätzungsweise 1 g Glycinamid — in eine Stöpselflasche gebracht, 1 g JCN (in wenig absolutem Alkohol gelöst) hinzugefügt und die Mischung in der gut verschlossenen Flasche 3 Stunden lang im Dampfbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das braungefärbte Reaktionsprodukt mit schwefliger Säure entfärbt, durch AgCl vom Jod befreit und das Filtrat vom Jodsilber stark eingeengt. Auf Zusatz von Platinchlorid schied sich jedoch nur Platinsalmiak aus; eine Andeutung für das Vorhandensein einer organischen Base ließ sich nicht finden.

Bei einer Wiederholung dieses Versuches wurde der Glycinäther in derselben Weise, wie oben, gewonnen, nur destillierte ich ihn zum Schluß bei 60° C. und 18 mm Hg. 5 g des Destillates wurden dann zur Darstellung des Glycinamids mit 15 ccm (ca. 10%igen) alkoholischen Ammoniaks 4 Stunden lang im Einschmelzrohr bei Dampfbadtemperatur erhitzt. Es schieden sich dabei schwach rötlich gefärbte Massen aus, deren Menge beim Erkalten des Rohrs noch zunahm. Ohne auf diese Ausscheidungen Rücksicht zu nehmen, entfernte ich aus dem Gemisch das überschüssige Ammoniak durch einen kräftigen, wasser- und kohlensäurefreien Luftstrom. Dann wurden 7,5 g Jodcyan (in wenig absolutem Alkohol gelöst) hinzugefügt und die Mischung von neuem im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden im Dampfbad erhitzt. Das neue Reaktionsprodukt wurde in bekannter Weise entfärbt und vom Jod befreit; das Filtrat vom Jodsilber gab auf Zusatz von Quecksilberchloridlösung und festem Natriumacetat eine Trübung, die sich beim Stehen zu einem Niederschlag verdichtete. Dieser weiße Niederschlag vermehrte sich noch beim Erwärmen der Mischung. (Salzsaures Glykocyamidin wird durch Quecksilberchlorid bei Gegenwart von Natriumacetat gefällt[1]).

[1]) Korndörfer, Arch. d. Pharm. 1904, S. 632.

Das gesamte Filtrat wurde nun mit Quecksilberchloridlösung und festem Natriumacetat auf dem Wasserbade stark eingeengt, die von dem reichlichen Niederschlage getrennte Lösung von neuem mit $HgCl_2$ und Natriumacetat versetzt und konzentriert, wobei noch eine weitere Abscheidung zu erzielen war. Durch Beimengung von etwas reduziertem Quecksilber war letztere schwach grau gefärbt. Die vereinigten Fällungen wurden nach sorgfältigem Auswaschen in Wasser aufgeschwemmt, die Mischung erwärmt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt. Das stark eingeengte Filtrat vom Schwefelquecksilber gab jedoch auf Zusatz von Platinchlorid nur Platinsalmiak, ohne die Anwesenheit einer anderen Base erkennen zu lassen.

Da bei den beschriebenen Versuchen die hohe Temperatur von schädlichem Einfluß gewesen sein konnte, wurde noch ein dritter Versuch angestellt, bei welchem die Reaktionsgemische bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen wurden.

5 g unter vermindertem Druck destillierten Glycinäthers (s. o.) ließ ich mit 20 ccm (ca. 10% igen) alkoholischen Ammoniaks in einer verschlossenen Flasche $2\frac{1}{2}$ Wochen lang stehen. Es hatten sich dabei wiederum weiße Krystallmassen ausgeschieden, die vermutlich aus Glycinanhydrid bestanden. Von diesen Massen wurde abgesaugt, aus der Lösung das überschüssige Ammoniak durch Hindurchsaugen eines wasser- und kohlensäurefreien Luftstroms entfernt und nunmehr 7,5 g Jodcyan hinzugegeben. Nachdem das Gemisch 7 Tage lang in verschlossener Flasche gestanden hatte, wobei es sich braun färbte, wurde es mit wenig schwefliger Säure entfärbt und durch Chlorsilber vom Jod befreit. Eine Probe des eingeengten Filtrates vom Jodsilber gab mit Quecksilberchlorid und festem Natriumacetat eine Trübung, die beim ruhigen Stehen noch stärker wurde. Das Filtrat von dieser Trübung schied auf erneuten Zusatz der genannten Reagenzien beim Erwärmen weiße, amorphe Massen in geringer Menge aus. Eine andere Probe des Filtrates vom Jodsilber wurde mit Goldchloridlösung versetzt. Nach längerer Zeit erschienen in der Goldlösung spärliche, lange Krystallnadeln, die sich durch ihr Aussehen und den hohen Zersetzungspunkt 275° als Guanidinaurat charakterisierten. Das Guanidin muß sich durch Einwirkung von Jodcyan auf Ammoniak gebildet haben, das entweder beim Hindurchleiten des Luftstroms (s. oben) nicht vollständig verdrängt worden oder aber durch Abspaltung aus dem leicht zersetzlichen Glycinamid entstanden war.

Der Rest des Filtrats vom Jodsilber wurde mit einer gesättigten, absolut-alkoholischen Chlorzinklösung versetzt — Glykocyamidin

gibt unter diesen Umständen eine krystallinische Fällung, vergleiche Jaffé, Zeitschr. f. physiol. Chem. 48, S. 438 — worauf sich nach einiger Zeit weiße, nadelförmige Krystalle absetzten. Diese Chlorzinkverbindung wurde abgesaugt, in heißem Wasser gelöst und mit frisch gefälltem Bleihydroxyd in geringem Ueberschuß behandelt. Nach dem Erkalten des Gemisches wurde vom Chlorblei bezw. Zink- und Bleihydroxyd abfiltriert und das Filtrat von den Resten des Chlors und Zinks durch Silberoxyd[1]) befreit. Das neue Filtrat wurde stark eingeengt und mit Goldchlorid und wenig Salzsäure versetzt. Die Goldlösung vereinigte ich mit der oben erwähnten Probe, die durch Filtrieren vom Guanidinaurat getrennt worden war. Nach längerem Stehen im Exsikkator schieden sich allmählich sehr leicht lösliche, gut ausgebildete Tafeln aus, die keinen Schmelzpunkt zeigten und beim Erhitzen auf dem Platinblech sich als anorganisch erwiesen. Zur weiteren Charakterisierung wurden die Tafeln in Wasser gelöst, das Gold durch H_2S entfernt und dem eingeengten Filtrat vom Schwefelgold Platinchlorid zugegeben, worauf sich sofort der typische Platinsalmiak abschied. Es hatte sich also um Ammoniumgoldchlorid gehandelt; ein anderes Goldsalz habe ich aus der Lösung bisher nicht erhalten.

Das zur Reaktion verwendete Glycinamid hatte demnach offenbar eine Zersetzung in Ammoniak und Glykokoll erfahren. In der Tat habe ich das Glykokoll in einem anderen Versuch, bei dem Glycinamid mit Jodcyan in Reaktion gebracht wurde, in dem Reaktionsprodukt nachgewiesen.

Bei diesem letzten Versuch wurde ein Glykokollamid verwendet, das aus Chloracetamid und wässerigem Ammoniak bei Zimmertemperatur erhalten worden war. (Vergl. S. 508; ein aus dem gebildeten Chlorhydrat dargestelltes Goldsalz schmolz bei 197—198° und lieferte bei der Analyse 47,27% Au; Glycinamidaurat verlangt 47,62% Au.) Das im Exsikkator erstarrte Chlorhydrat (s. S. 508) wurde in Wasser gelöst, aus dieser Lösung durch frisch gefälltes Silberoxyd das Chlor entfernt, das Filtrat vom AgCl mit H_2S behandelt, um wenig gelöstes Silber zu entfernen, und alsdann in die vom Schwefelsilber getrennte Lösung zur Verjagung des H_2S Wasserstoff eingeleitet. Zu der so erhaltenen, wässerigen Lösung des freien Glycinamids wurde die berechnete, äquimolekulare Menge von Jodcyan, das alsbald in Lösung ging, hinzugefügt und die

[1]) Ein Ueberschuß von Silberoxyd, der eventuell in Lösung geht und dann durch H_2S wieder entfernt werden muß, ist zu vermeiden.

Flüssigkeit 3—4 Wochen bei Zimmertemperatur verschlossen stehen gelassen. Nach dieser Zeit entfärbte ich das braune Reaktionsprodukt mit schwefliger Säure, entfernte durch frisch gefälltes Chlorsilber das Jod und engte das Filtrat vom Jodsilber stark ein. Hierauf wurde Goldchlorid hinzugegeben und die Goldlösung im Exsikkator eingeengt. Nach längerer Zeit schieden sich wieder die auch früher schon erhaltenen, leicht löslichen Tafeln von Ammoniumgoldchlorid aus. Ein anderes Goldsalz ließ sich nicht erhalten, unverändertes Glycinamid war somit nicht mehr in der Flüssigkeit vorhanden.

Hierauf wurden die Tafeln durch Verdünnen der Lösung mit Wasser wieder aufgelöst und die letztere durch Schwefelwasserstoff vom Gold befreit. Das Filtrat vom Schwefelgold wurde mäßig eingeengt und, nach den Angaben von Mauthner und Suida (Monatsh. f. Chem. 11, 374), zum Nachweis des Glykokolls verwendet. Zu diesem Ende kochte ich das Filtrat mit Bleioxyd bis nahe zum Verschwinden des Ammoniakgeruches, filtrierte heiß, zog das Ungelöste mit heißem Wasser aus und befreite die erkalteten, durch erneutes Filtrieren vom ausgeschiedenen Chlorblei getrennten Filtrate mit frisch bereitetem Schwefelammonium vom Blei. Das Filtrat vom Schwefelblei wurde hierauf fast bis zur Trockne eingedampft, der krystallinische Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und die so erhaltene Lösung mit Kupferkarbonat gekocht. Die vom Ungelösten heiß getrennte Flüssigkeit schied beim Erkalten gut ausgebildete, blaugefärbte Krystalle aus, die, als sie sich nicht mehr zu vermehren schienen, gesammelt wurden und zur Analyse kamen:

0,2234 g Substanz (lufttrocken) verloren beim Trocknen bei 130° 0,0182 g an Gewicht.

Gefunden: 8,14% H_2O.

0,2052 g Substanz (bei 130° getrocknet) lieferten beim Glühen 0,0765 g CuO.

Gefunden: 37,28% CuO. Berechnet für wasserhaltiges Glykokollkupfer $(CH_2NH_2COO)_2Cu + H_2O$: 7,84% H_2O; für wasserfreies Glykokollkupfer $(CH_2NH_2COO)_2Cu$: 37,59% CuO.

Wenn demnach die Versuche zur Gewinnung des Glykocyamidins aus Glycinamid und Jodcyan bislang nicht zum Ziele geführt haben, so ist es doch nicht ausgeschlossen, daß sich diese Reaktion unter anderen Bedingungen, die namentlich auf die leichte Zersetzlichkeit des Glycinamids entsprechende Rücksicht nehmen, wird realisieren lassen.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

225. Ueber die K. Lehmann'sche Titration von Zuckerarten.

Von E. Rupp und F. Lehmann.

(Eingegangen den 11. X. 1909.

Im Jahre 1854 ist von de Haën[1]) eine volumetrische Kupferbestimmung veröffentlicht worden, welche auf der Umsetzung zwischen Cupriion und Jodkalium bezw. der Titration des hierbei entbundenen Jods mit Thiosulfat beruht.

$$Cu^{\cdot\cdot} + 2\,KJ = 2\,K^{\cdot} + CuJ + J.$$

Dieses überaus einfache, lange Zeit nur wenig beachtete Verfahren, ist in jüngster Zeit durch Moser[2]) sowie Gooch und Heath[3]) eingehenden Prüfungen unterworfen worden, durch welche dessen Vortrefflichkeit übereinstimmend dargetan wurde. Wir selbst bedienen uns schon seit geraumer Zeit der Methode, um in Zinkkupfer- sowie Nickelkupferlegierungen und in Neusilber den Kupfergehalt zu ermitteln. Eine weitgehende praktische Verwertbarkeit derselben steht also außer Frage.

Eine Verwendung für nahrungsmittelchemische bezw. zuckeranalytische Zwecke ist ehedem durch K. Lehmann[4]) und gleichzeitig durch E. Riegler[5]) in der Weise angebahnt worden, daß die geeignet vorbereitete Zuckerlösung mit überschüssiger Fehling'scher Lösung behandelt und der Kupferüberschuß zurücktitriert wird. Vergegenwärtigt man sich, daß es hierzu nur einer Reduktionsprobe bedarf, und daß die titrimetrische Schlußoperation nach de Haën nur wenige Minuten erfordert, so ist ein Vorteil gegenüber den Zuckertitrationsmethoden von Soxhlet und Reischauer, welche mehrere Titrationen bezw. Titrationsreihen erfordern, unverkennbar. Dem gravimetrischen Verfahren gegenüber ist er insofern bedeutungslos, als

---

[1]) Liebig's Ann. 91, 237.
[2]) Ztschr. f. analyt. Chem. 43, 597 u. 56, 143.
[3]) Ztschr. f. anorg. Chem. 55, 119.
[4]) Arch. d. Hygiene 30, 267.
[5]) Ztschr. f. analyt. Chem. 37, 22.

Lehmann und Riegler vor der Titration vom ausgeschiedenen Kupferoxydul trennen lassen, und der Praktiker somit vorziehen wird, das bereits gesonderte Kupferoxydul auch zur Wägung zu bringen. Noch zweckloser ist es natürlich, wie dies auch vorgeschlagen wurde, das abfiltrierte Oxydul nach der Wiederlösung zu titrieren.

Maquenne[1]) suchte die Absonderung des Kupferoxyduls zu umgehen, indem er den Ueberschuß an Kupferion in stark schwefelsaurer Lösung nach de Haën titriert. Der Versuch war verfehlt, da der Prozeß

$$CuSO_4 + 2\,HJ = CuJ + J + H_2SO_4$$

bei hoher Wasserstoffionen-Konzentration reversibel wird.

Schoorl[2]) behob diesen Fehler, indem die nur mäßig gesäuerten Reduktionsgemische zur Titration gebracht werden. Er ermittelt die Zucker-Kupferwerte von Glykose, Laktose und Saccharose für die von ihm empfohlenen Versuchsbedingungen und gelangt so zu besonderen Zuckertabellen, deren Werte nicht unerheblich von jenen der Tabellen Allihns, Soxhlets etc. abweichen. Da Schoorl auf letztere bezügliche Versuchsresultate nicht angibt und uns scheinen will, daß den offiziellen Tabellen ihre alleinige Gültigkeit bewahrt bleiben muß, unterzogen wir die K. Lehmann'sche Zuckertitration einer erneuten Untersuchung, bei der eine Anpassung des den Normen der gewichtsanalytischen Zuckerbestimmung entsprechenden Reduktionsgemisches an den einfachsten Titrationsmodus bezweckt wurde. Wie sich zeigte, ist es dabei nicht erforderlich 50 bezw. 60 ccm Fehling'scher Lösung in Anwendung zu bringen — das ergäbe vielfach unbequem große Titrationswerte[3]) — es genügt vielmehr, Fehling-Lösung[4]) und Zuckerverdünnung proportionaliter

---

[1]) Bull. Soc. Chim. XX., 22, 926.

[2]) Ztschr. f. angew. Chem. 1899, 633.

[3]) Sollte ein übermäßig großes Volum von Fehling-Lösung in Anwendung gebracht worden sein und infolgedessen der Thiosulfatverbrauch über 35 ccm betragen, so empfiehlt es sich nach Zusatz dieser vor der Weitertitration nochmals 1 g Jodkalium zuzugeben. Außerdem wird man in solchem Falle gut tun, sich zu überzeugen, daß 25 ccm verdünnter Schwefelsäure wirklich ausreichend waren, um auf Lackmuspapier eine sehr deutliche Säuerung anzuzeigen.

[4]) Die 5% Natriumhydroxyd enthaltende Fehling-Soxhlet-Lösung.

mit den vereinbarten Mischungssätzen in Einklang zu bringen. Nach der für die jeweils vorliegende Zuckerart gültigen Kochdauer wird das Reduktionsgemisch in kaltem Wasser gekühlt und sodann in eine Lösung von 2—3 g Jodkalium + 25 ccm verdünnte Schwefelsäure + ca. 50 ccm Wasser gegossen. Der Reduktionskolben wird alsdann, ohne auf das bedeutungslose Kupferoxydul zu achten, mit etwas Wasser nachgespült und das durch überschüssiges Kupfersalz ausgeschiedene Jod mit $^n/_{10}$-Thiosulfat gemessen. Hierzu wird als Indikator Stärkelösung zugefügt und in mäßigem Tempo auf „milchweiß" titriert.

Gemäß der Proportion 1 $Cu^{\cdot\cdot}$ = 1 J, entspricht 1 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfat = 6,36 mg Kupfer; hieraus folgt die Berechnung:

6,36.[$^n/_{10}$-Thiosulfatwert des angewandten Fehling-Volums minus $^n/_{10}$-Thiosulfatverbrauch für rücktitriertes Kupfer] = durch Zucker reduzierte Kupfer-Milligrammmenge.

Die zugehörige Zucker-Milligrammmenge ist aus den Tabellen von Allihn, Meißl, Soxhlet, Wein zu ersehen.

Titerstellung der Fehling-Lösung:

Im einfachsten Falle läßt man 10 ccm der Fehling'schen Kupfersulfatlösung (No. I, ohne Tartrat) in ein Gemisch aus ca. 70 ccm Wasser + 10 ccm verdünnte Schwefelsäure + 3 g Jodkalium fließen und titriert nach ca. 1 Minute mit Thiosulfat + Stärkelösung auf milchweiß.

Die Kupfersulfatlösung ist bei entsprechender Aufbewahrung unbegrenzt titerfest. Mit frischer Seignettesalz-Natronlösung gemischt und aufgekocht erleidet sie, praktisch genommen, keine Titerveränderung; altert die Tartratlösung jedoch, so fällt der Thiosulfattiter bei der Heißtitration um ca. 2%. Eine sicherere und exaktere des öfteren zu erneuernde Titerstellung ist darum folgende: Je 10 ccm Fehling-Lösung I und II werden mit 25 ccm Wasser 3 Minuten lang gekocht, abgekühlt, mit 25 ccm verdünnter Schwefelsäure gesäuert und nach Zusatz von 3 g Jodkalium mit $^n/_{10}$-Thiosulfat + Stärkelösung auf milchweiß titriert.

Die nachstehenden Versuchsreihen, welche mit reinen Zuckerlösungen und einigen nahrungsmittelchemischen Objekten angestellt wurden, zeigen, daß die Uebereinstimmung zwischen Gewichtsanalyse und Titration gerade bei den praktisch interessierenden Gegenständen eine vollständige ist. Die geeigneten Behandlungsweisen sind an entsprechender Stelle vermerkt. Die Titerstellung

haben wir zumeist absichtlich nach dem einfacheren Modus vorgenommen, ließen aber die Seignettesalz-Natronlösung nie besonders alt werden. Schoorl läßt bei jeder Zuckerbestimmung den Titer durch Blindproben mit einer der jeweils vorliegenden Zuckerart entsprechenden Kochdauer festlegen. Es ist dies eine unerwünschte Komplizierung des Verfahrens, an deren Stelle durchaus die etwa monatliche Neuermittelung des Dreiminuten-Kochtiters treten kann.

Dextrose: Gleiche Volumina gemischter Fehling-Lösung und Wasser zum Sieden erhitzt, die Zuckerlösung zugefügt und 2 Minuten weitergekocht.

F.-L.	Dextrose-Lösung	red. Cu	Dextrose gefunden	Dextrose berechnet
20 ccm	5 ccm	47,5 mg	24,7 mg	24,2 mg
30 „	6 „	54,4 „	28,1 „	27,3 „
30 „	8 „	74 „	37,8 „	37,4 „
30 „	10 „	96,7 „	49,3 „	48,6 „
30 „	15 „	141,2 „	71,9 „	72,6 „
50 „	20 „	183,6 „	94 „	93,6 „
50 „	25 „	229 „	118 „	117 „

Invertzucker: Fehling-Lösung und Zuckerlösung kalt gemischt, auf das doppelte Volum der Fehling-Lösung verdünnt, aufgekocht und 2 Minuten weitererhitzt.

F.-L.	Zucker-Lösung	red. Cu	Zucker gefunden	Zucker berechnet
30 ccm	7 ccm	96,8 mg	50,4 mg	50,4 mg
30 „	8 „	111 „	58 „	57,6 „
30 „	9 „	125,3 „	65,6 „	64,8 „
30 „	10 „	136 „	71,3 „	71,3 „
30 „	11 „	151,2 „	79,4 „	79,2 „
30 „	12 „	161,7 „	85,2 „	86,4 „
30 „	13 „	177,2 „	93,6 „	93,6 „
30 „	14 „	188,6 „	99,9 „	100,1 „
30 „	15 „	201,3 „	107 „	108 „

Lävulose: Gleiche Volumina Fehling-Lösung und Wasser zum Sieden erhitzt, die Lävuloselösung zugefügt und 15 Minuten am Rückflußkühler weitergekocht.

F.-L.	Lävulose-Lösung	red. Cu	Lävulose gefunden	Lävulose berechnet
50 ccm	25 ccm	222,4 mg	125 mg	125 mg
20 „	12 „	105,3 „	59 „	60 „
20 „	10 „	88,6 „	50 „	50 „
20 „	8 „	70,5 „	40 „	40 „
20 „	6 „	51,5 „	30 „	30 „
20 „	4 „	33,2 „	20,27 „	20 „
20 „	2 „	15,8 „	10,1 „	10 „
20 „	5 „	42,4 „	25,15 „	25 „
20 „	5 „	42,4 „	25,15 „	25 „
20 „	5 „	42,4 „	25,15 „	25 „

Bei den letzten drei Versuchen betrug die Kochdauer nur 2 Minuten, was offenbar schon ausreicht.

Maltose: Die unverdünnte Fehling-Lösung mit der Maltoselösung kalt gemischt, dann 4 Minuten lang gekocht.

F.-L.	Maltose-Lösung	red. Cu	Maltose gefunden	Maltose berechnet
20 ccm	6 ccm	33,8 mg	28,5 mg	28,4 mg
20 „	8 „	46,2 „	39,3 „	39,2 „
20 „	10 „	57,6 „	49,2 „	49 „
20 „	12 „	67,7 „	58 „	58,8 „
20 „	14 „	79,1 „	68,1 „	68,6 „
50 „	20 „	140,5 „	122,8 „	122,4 „

Milchzucker: Fehling-Lösung und Zuckerlösung auf das dreifache Volum der angewandten Fehling-Lösung verdünnt, zum Sieden erhitzt und 6 Minuten weitergekocht.

F.-L.	Zucker-Lösung	red. Cu	Milchzucker gefunden	Milchzucker berechnet
20 ccm	25 ccm	212,4 mg	156,3 mg	155,2 mg
50 „	17 „	144 „	104,3 „	105,6 „
20 „	15 „	126 „	90,9 „	92 „
20 „	13 „	110,8 „	79,6 „	80,6 „

Rohrzucker: In üblicher Weise zu invertieren und nach der Neutralisation auf eine ca. 0,5%ige Invertzuckerlösung

zu verdünnen, von der 25 ccm mit 50 ccm Fehling-Lösung in Reaktion versetzt werden.

13,024 g Rohrzucker in 75 ccm Wasser gelöst, mit 5 ccm rauchender Salzsäure auf 70° erwärmt, nach 5 Minuten gekühlt und auf 100 ccm ergänzt. 50 ccm dieser Lösung mit Soda neutralisiert und zum Liter verdünnt. 25 ccm der verdünnten Invertzuckerlösung mit 50 ccm Fehling-Lösung + 25 ccm Wasser gemischt, zum Sieden erhitzt, 2 Minuten weitergekocht, rasch gekühlt, in saure Jodkaliumlösung verbracht und austitriert.

In 25 ccm Zuckerlösung gefunden:
169,1 mg Invertzucker = 160,65 mg Rohrzucker — gravimetrisch
169,5 mg Invertzucker = 161 mg Rohrzucker — titrimetrisch.

Invertzucker in Wein.

Vorbehandlung: 1. 100 ccm einer maximal 1% Zucker enthaltenden Süßweinverdünnung nach der amtlichen Anweisung entgeistet und mit Tierkohle geklärt.

2. 100 ccm einer maximal 1% Zucker enthaltenden Südweinverdünnung nach der amtlichen Anweisung entgeistet und mit Bleiessig geklärt.

3. Einfache Klärung für zuckerarmen Wein: 100 ccm Wein neutralisiert, auf Halbvolum eingeengt, mit ca. 20 ccm Wasser in einen 100 ccm-Kolben übergespült, 10 ccm Bleiessig zugefügt, umgeschüttelt, mit 10 ccm gesättigter Sodalösung versetzt, umgeschüttelt, ad 100 ccm ergänzt und filtriert.

Titration: Je 15 ccm Fehling-Lösung I und II + 10 ccm Weinfiltrat[1]) + 20 ccm Wasser zum Sieden erhitzt, 2 Minuten weitergekocht, rasch gekühlt, ohne auf das bedeutungslose Kupferoxydul zu achten, mit ca. 20 ccm Wasser in eine Lösung von 3 g Jodkalium + 25 ccm verdünnte Schwefelsäure hineingespült und mit Thiosulfat titriert.

Berechnungsbeispiel: Angewandt 15 ccm Cu-Lösung = 38,7 ccm $^{Th}/_{10}$, zurücktitrierter Cu-Ueberschuß = 12,7 ccm $^{Th}/_{10}$, Differenz reduziert = 26 ccm $^{Th}/_{10}$.

1 ccm $^{Th}/_{10}$ = 6,36 mg Cu, also 26 ccm = 165,4 mg Cu, nach Meißl-Wein'scher Tabelle = 87,2 mg Invertzucker — in 10 ccm Weinverdünnung.

---

[1]) Bei gewöhnlichem Wein 20 ccm Weinfiltrat + 10 ccm Wasser.

Gefunden an Invertzucker in 100 ccm Wein:

	Kohleklärung	Bleiessigklärung	Einfache Klärung
titrimetrisch	17,44 g	15,7 g	0,15 g
gravimetrisch	17,26 g	15,6 g	0,15 g

Die Uebereinstimmung zwischen titrimetrischem Befunde und gewichtsanalytischer Kontrollanalyse ist bei jedem der drei Klärungsverfahren eine gute.

Maltose in Bier.

Vorbereitung: 1. 25 ccm von Kohlensäure befreites und filtriertes Bier mit Wasser auf 100 ccm verdünnt.

2. 25 ccm von Kohlensäure befreites Bier auf ca. 90 ccm verdünnt, mit 2 g Tierkohle ¼ Stunde auf dem Wasserbade angewärmt, filtriert und auf 100 ccm nachgewaschen.

3. 25 ccm von Kohlensäure befreites Bier im 100 ccm-Kolben auf ca. 80 ccm verdünnt, mit 5 ccm Bleiessig geschüttelt, alsdann mit 5 ccm gesättigter Sodalösung durchmischt, auf 100 ccm ergänzt und filtriert.

Titration: Je 15 ccm Fehling-Lösung I und II + 25 ccm Bierlösung kalt gemischt, erhitzt und 4 Minuten im Sieden erhalten. Das Reduktionsgemisch rasch gekühlt, ohne Beachtung des abgeschiedenen Kupferoxyduls, mit ca. 25 ccm Wasser in 25 ccm verdünnte Schwefelsäure + 3 g Jodkalium hineingespült und mit Thiosulfat titriert.

Berechnungsbeispiel: Angewandt 15 ccm Cu-Lösung = 38,8 ccm $^{Th}/_{10}$, Cu-Ueberschuß zurücktitriert = 29,2 ccm $^{Th}/_{10}$, Differenz reduziert = 9,6 ccm $^{Th}/_{10}$.

1 ccm $^{Th}/_{10}$ = 6,36 mg Cu, also 9,6 ccm = 61,1 mg Cu, nach Wein'scher Tabelle = 52,3 mg Maltose — in 25 ccm Bierlösung.

Gefunden an Maltose in 100 ccm Bier:

	Einfache Verdünnung	Klärung mit Kohle	Klärung mit Bleiessig
titrimetrisch	0,84 g	0,84 g	2,25 g
gravimetrisch	0,81 g	0,80 g	2,17 g

Für Hellbiere ist die einfache Verdünnung völlig zureichend. Für extraktreichere Dunkelbiere empfiehlt sich Klärung mit Bleiessig.

Milchzucker in Milch.

Vorbehandlung: 1. Nach Ritthausen, cfr. „Vereinbarungen".

2. Mit Bleiessig. 25 g Milch auf 400 ccm verdünnt, mit 10 ccm Bleiessig geschüttelt, nach Zusatz von 10 ccm gesättigter Sodalösung auf 500 ccm ergänzt, nochmals geschüttelt und durch ein Faltenfilter filtriert.

3. Mit Merkurinitrat. 25 g Milch auf 400 ccm verdünnt, tropfenweise mit Merkurinitratlösung[1]) versetzt, bis keine Trübung mehr auftritt, auf 500 ccm mit Wasser angefüllt und filtriert.

Titration: Je 15 ccm Fehling-Lösung I und II + 10 ccm Wasser + 50 ccm Milchlösung zum Sieden erhitzt und 6 Minuten weitergekocht. Das Reaktionsgemisch rasch gekühlt, ohne Beachtung des Kupferoxyduls, mit wenig Wasser in 25 ccm verdünnte Schwefelsäure + 3 g Jodkalium gegossen und mit Thiosulfat titriert.

Berechnungsbeispiel: Angewandt 15 ccm Cu-Lösung = 38,5 ccm $^{Th}/_{10}$, Cu-Ueberschuß zurücktitriert = 13,1 ccm $^{Th}/_{10}$. Differenz reduziert = 25,4 ccm $^{Th}/_{10}$.

1 ccm $^{Th}/_{10}$ = 6,36 mg Cu, also 25,4 ccm = 161,6 mg Cu, nach Soxhlet-Wein'scher Tabelle = 117,5 mg Milchzucker — in 50 ccm Milchlösung.

Gefunden an Milchzucker in 100 g Milch:

	titrimetrisch	gravimetrisch
nach Vorbereitung 1	4,8 g	4,7 g
„ „ 2	4,6 g	4,5 g
„ „ 3	4,7 g	4,7 g

Empfehlenswert ist nur die Vorbereitung 3 mittels Merkurinitrat. Die Klärung nach Ritthausen macht eine weitere Titration des gelösten Kupfers erforderlich.

Stärke.

Vorbereitung: 3 g Substanz nach Methode a der Vereinbarungen im Dampftopf aufgeschlossen und zu 500 ccm gelöst.

Titration: Zu einem siedenden Gemisch von je 15 ccm Fehling-Lösung I und II + 30 ccm Wasser 15 ccm Stärkezuckerlösung gefügt und 2 Minuten lang gekocht. Das Reduktionsgemisch rasch gekühlt und mit wenig Wasser, ohne Beachtung des

[1]) 10 g Merkurinitrat mit wenig Salpetersäure in 100 g Wasser zu lösen, dann Natronlauge zuzutröpfeln bis eine eben bestehenbleibende Trübung von Quecksilberoxyd auftritt.

bedeutungslosen Kupferoxyduls, in eine Lösung von 3 g Jodkalium + 25 ccm verdünnte Schwefelsäure verbracht. Mit Thiosulfat austitriert.

Berechnungsbeispiel: Angewandt 15 ccm Cu-Lösung = 37,8 ccm $^{Th}/_{10}$, Cu-Ueberschuß zurücktitriert = 19,9 ccm $^{Th}/_{10}$, Differenz reduziert = 17,9 ccm $^{Th}/_{10}$.

1 ccm $^{Th}/_{10}$ = 6,36 mg Cu, also 17,9 ccm = 114,3 mg Cu, nach Allihn'scher Tabelle = 58,2 mg Dextrose — in 15 ccm Stärkezuckerlösung. Zur Umrechnung auf Stärke mit 0,9 zu multiplizieren.

Gefunden an wasserfreier Stärke:

	titrimetrisch	gravimetrisch
in einer Probe Kartoffelstärke	58,2%	57,6%
„ „ „ Weizenstärke	76,2%	76,4%

Dextrin.

Vorbereitung[1]): 25 g Handelsdextrin im 500 ccm-Kolben mit kaltem Wasser angeschüttelt, nach erfolgter Lösung zur Marke angefüllt und filtriert. 100 ccm Filtrat + 50 ccm Wasser + 15 ccm Salzsäure 1,125 zwei Stunden am Rückflußkühler in gelindem Sieden erhalten, abgekühlt, in einen 300 ccm-Kolben übergespült, annähernd neutralisiert und auf Marke gebracht.

Titration: Je 15 ccm Fehling-Lösung I und II + 30 ccm Wasser zum Sieden erhitzt, 10 ccm verzuckerte Dextrinlösung zugefügt, 2 Minuten weitergekocht, rasch gekühlt, mit wenig Wasser in eine Lösung von 3 g Jodkalium + 25 ccm verdünnte Schwefelsäure verbracht und mit Thiosulfat titriert.

Berechnung wie bei Stärke angegeben.

Gefunden: titrimetrisch 63,3% Dextrin
gravimetrisch 62,8% „

Für Dextrose und Invertzucker fügen wir den Allihn'schen bezw. Meißl'schen Werten entsprechende Tabellen an, aus denen die Zuckermenge direkt ersichtlich ist, welche dem auf reduziertes Kupfer entfallenden $^{n}/_{10}$-Thiosulfatvolum entspricht.

Kolumne 3 der Tabellen nennt die Zuckermenge, welche für jeden Zehntelkubikzentimeter zuzuschlagen ist, falls das Thiosulfatvolum eine Voll-Kubikzentimeterzahl übersteigt.

---

[1]) Nach Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden II., 535.

Dextrose.

ccm $n/_{10}$-Thiosulfat	mg Dextrose	Einem Zehntel-Kubikzentimeter entspr. Zuckermenge	ccm $n/_{10}$-Thiosulfat	mg Dextrose	Einem Zehntel-Kubikzentimeter entspr. Zuckermenge
2	7,43		29	94,00	
		0,1 ccm = 0,26 mg			0,1 ccm = 0,33 mg
3	10,50		30	97,25	
		0,1 „ = 0,32 „			0,1 „ = 0,34 „
4	13,66		31	100,62	
		0,1 „ = 0,32 „			0,1 „ = 0,34 „
5	16,83		32	103,98	
		0,1 „ = 0,31 „			0,1 „ = 0,34 „
6	19,89		33	107,34	
		0,1 „ = 0,32 „			0,1 „ = 0,34 „
7	23,06		34	110,71	
		0,1 „ = 0,32 „			0,1 „ = 0,33 „
8	26,22		35	114,03	
		0,1 „ = 0,31 „			0,1 „ = 0,33 „
9	29,29		36	117,34	
		0,1 „ = 0,32 „			0,1 „ = 0,35 „
10	32,45		37	120,81	
		0,1 „ = 0,32 „			0,1 „ = 0,34 „
11	35,62		38	124,17	
		0,1 „ = 0,32 „			0,1 „ = 0,34 „
12	38,78		39	127,54	
		0,1 „ = 0,32 „			0,1 „ = 0,34 „
13	41,95		40	130,92	
		0,1 „ = 0,33 „			0,1 „ = 0,35 „
14	45,21		41	134,37	
		0,1 „ = 0,32 „			0,1 „ = 0,34 „
15	48,38		42	137,73	
		0,1 „ = 0,32 „			0,1 „ = 0,35 „
16	51,54		43	141,21	
		0,1 „ = 0,33 „			0,1 „ = 0,35 „
17	54,80		44	144,71	
		0,1 „ = 0,32 „			0,1 „ = 0,35 „
18	57,97		45	148,21	
		0,1 „ = 0,33 „			0,1 „ = 0,35 „
19	61,23		46	151,69	
		0,1 „ = 0,33 „			0,1 „ = 0,35 „
20	64,50		47	155,16	
		0,1 „ = 0,32 „			0,1 „ = 0,35 „
21	67,67		48	158,62	
		0,1 „ = 0,33 „			0,1 „ = 0,35 „
22	70,93		49	162,10	
		0,1 „ = 0,33 „			0,1 „ = 0,35 „
23	74,20		50	165,60	
		0,1 „ = 0,33 „			0,1 „ = 0,35 „
24	77,46		51	169,10	
		0,1 „ = 0,34 „			0,1 „ = 0,35 „
25	80,83		52	172,60	
		0,1 „ = 0,33 „			0,1 „ = 0,36 „
26	84,09		53	176,20	
		0,1 „ = 0,33 „			0,1 „ = 0,35 „
27	87,35		54	179,71	
		0,1 „ = 0,33 „			0,1 „ = 0,36 „
28	90,64		55	183,28	
		0,1 „ = 0,34 „			

Invertzucker.

ccm $n/_{10}$-Thiosulfat	mg Invertzucker	Einem Zehntel-Kubikzentimeter entspr. Zuckermenge	ccm $n/_{10}$-Thiosulfat	mg Invertzucker	Einem Zehntel-Kubikzentimeter entspr. Zuckermenge
10	32,70		36	122,60	
		0,1 ccm = 0,34 mg			0,1 ccm = 0,36 mg
11	36,10		37	126,20	
		0,1 „ = 0,34 „			0,1 „ = 0,36 „
12	39,50		38	129,85	
		0,1 „ = 0,34 „			0,1 „ = 0,36 „
13	42,90		39	133,50	
		0,1 „ = 0,34 „			0,1 „ = 0,36 „
14	46,30		40	137,15	
		0,1 „ = 0,34 „			0,1 „ = 0,36 „
15	49,70		41	140,80	
		0,1 „ = 0,34 „			0,1 „ = 0,36 „
16	53,10		42	144,45	
		0,1 „ = 0,33 „			0,1 „ = 0,36 „
17	56,45		43	148,10	
		0,1 „ = 0,34 „			0,1 „ = 0,37 „
18	59,85		44	151,80	
		0,1 „ = 0,33 „			0,1 „ = 0,38 „
19	63,20		45	155,62	
		0,1 „ = 0,34 „			0,1 „ = 0,37 „
20	66,62		46	159,35	
		0,1 „ = 0,35 „			0,1 „ = 0,37 „
21	70,06		47	163,10	
		0,1 „ = 0,34 „			0,1 „ = 0,38 „
22	73,44		48	166,95	
		0,1 „ = 0,34 „			0,1 „ = 0,37 „
23	76,85		49	170,65	
		0,1 „ = 0,34 „			0,1 „ = 0,38 „
24	80,30		50	174,50	
		0,1 „ = 0,35 „			0,1 „ = 0,37 „
25	83,80		51	178,25	
		0,1 „ = 0,34 „			0,1 „ = 0,37 „
26	87,25		52	182,00	
		0,1 „ = 0,34 „			0,1 „ = 0,40 „
27	90,65		53	186,05	
		0,1 „ = 0,35 „			0,1 „ = 0,38 „
28	94,15		54	189,85	
		0,1 „ = 0,33 „			0,1 „ = 0,38 „
29	97,50		55	193,70	
		0,1 „ = 0,36 „			0,1 „ = 0,38 „
30	101,10		56	197,50	
		0,1 „ = 0,35 „			0,1 „ = 0,39 „
31	104,65		57	201,40	
		0,1 „ = 0,36 „			0,1 „ = 0,41 „
32	108,20		58	205,50	
		0,1 „ = 0,36 „			0,1 „ = 0,38 „
33	111,85		59	209,35	
		0,1 „ = 0,36 „			0,1 „ = 0,40 „
34	115,40		60	213,35	
		0,1 „ = 0,36 „			
35	119,00				
		0,1 „ = 0,36 „			

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Bern.

Zur Kenntnis des Rheïns.

Von O. A. Oesterle und G. Riat.

(Eingegangen den 11. X. 1909.)

Für das Rheïn, einen der Bestandteile des chinesischen Rhabarbers, das aber auch durch Oxydation des Aloë-Emodins entsteht, sind aus den Analysenwerten die Formeln $C_{15}H_{10}O_6$ und $C_{15}H_8O_6$ abgeleitet worden. Die Formel $C_{15}H_{10}O_6$ wurde unlängst wieder von Hesse[1]) bestätigt, während der eine von uns diese, auch von ihm früher vertretene Formel auf Grund von Untersuchungen, die er gemeinschaftlich mit Tisza machte[2]), zugunsten der Formel $C_{15}H_8O_6$ aufgab. Die Untersuchungen mußten damals aus Mangel an Material unterbrochen werden, weitere Studien wurden aber in Aussicht gestellt.

Während wir nun mit der Untersuchung des Rheïns beschäftigt waren, sind von Robinson und Simonsen[3]) Arbeiten erschienen, welche uns veranlassen unsere Versuche zu veröffentlichen.

Zur Darstellung des Rheïns haben wir Aloïn mit Chromsäuremischung oxydiert. Das Oxydationsprodukt wurde acetyliert und das Acetat mit Benzol extrahiert. Benzol nimmt aus dem Acetatgemisch Aloë-Emodin-Acetat auf, während Rheïnacetat ungelöst bleibt. Das rohe Rheïnacetat wurde durch Erhitzen mit verdünnter Kalilauge verseift und das durch Salzsäure ausgeschiedene Rheïn zweimal aus Pyridin krystallisiert. Zur weiteren Reinigung wurde das Rheïn in 10%iger Kaliumkarbonatlösung in der Wärme gelöst. Aus der heiß filtrierten Lösung scheiden sich beim Erkalten rote Krystalle von Rheïnkalium ab. Dieselben wurden abgenutscht, mit einer Lösung von Kaliumkarbonat gewaschen und aus heißem Wasser mehrmals umkrystallisiert.

---

[1]) O. Hesse, Journ. f. prakt. Chem. **77** (1908), 388.

[2]) Oesterle u. Tisza, Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1908, 701.

[3]) Robinson u. Simonsen, Transact. of the Chemic. Soc. **95** (1909), 1085.

Die Kaliumverbindung des Rheïns bildet, an der Luft getrocknet, eine dunkelrote Masse, die durch Druck Metallglanz annimmt.

Die Kaliumbestimmungen ergaben:

Aus 0,3256 lufttrockener Substanz 0,1103 K_2SO_4, entsprechend 0,0494 K.

Aus 0,4328 lufttrockener Substanz 0,1482 K_2SO_4, entsprechend 0,0665 K.

2,3745 g Kalisalz zeigten beim anhaltenden Trocknen bei 110° einen Gewichtsverlust von 0,7257, entsprechend 30,5%.

Berechnet für $C_{15}H_6K_2O_6 + 9H_2O$:		Gefunden:	
		1.	2.
K	14,90	15,17	15,36%
H_2O	31,00	30,50%	—

Das längere Zeit bei 110° getrocknete Kalisalz ergab aus 0,2410 Substanz 0,1045 K_2SO_4, entsprechend 0,0465 K.

Berechnet für $C_{15}H_6K_2O_6 + 2H_2O$:		Gefunden:
K	19,60	19,40%

Wir legen diesen Zahlen keinen großen Wert bei, da sich das Kalisalz leicht zu verändern scheint. Hesse[1]) fand 21,62% K und berechnete für $C_{15}H_8O_6K_2$ 22,95%.

Die tief rot gefärbte wässerige Lösung des Kaliumsalzes wird bei weitgehender Verdünnung gelb. Leitet man in die dunkelrot gefärbte Lösung Kohlensäure ein, so schlägt nach einiger Zeit die Farbe in Gelb über und es scheidet sich bei weiterem Einleiten von Kohlensäure Rheïn als gelber, amorpher Niederschlag aus. Der Schmelzpunkt des auf diese Weise ausgeschiedenen Rheïns liegt bei 321—322°. Unterbricht man das Einleiten der Kohlensäure sobald die rote Farbe in Gelb übergegangen ist, so krystallisieren aus der Lösung nach einiger Zeit gelbe Nadeln aus, die auf Platinblech erhitzt einen Rückstand (Kalium) hinterlassen.

Sowohl aus dem roten als aus dem gelben Kalisalz wurde das Rheïn durch Salzsäure ausgeschieden. In beiden Fällen wurde der Schmelzpunkt 321—322° gefunden. Das aus dem roten Kalisalz gewonnene, bei 120° getrocknete Rheïn lieferte bei der Analyse:

1. Aus 0,1900 Substanz 0,4396 CO_2 und 0,0544 H_2O.
2. Aus 0,1678 Substanz 0,3897 CO_2 und 0,0456 H_2O.

Die Analyse des aus dem gelben Kalisalze dargestellten Rheïns ergab:

---

[1]) O. Hesse, l. c. 390.

3. Aus 0,1634 Substanz 0,3779 CO_2 und 0,0484 H_2O.
4. Aus 0,1819 Substanz 0,0420 CO_2 und 0,0542 H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_6$:	$C_{15}H_8O_6$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.
C	62,90	63,40	63,10	63,33	63,08	63,13%
H	3,40	2,80	3,18	3,01	3,29	3,31%

Rheïnpropionat. Rheïn wurde in Pyridin gelöst, mit Propionsäureanhydrid kurze Zeit zum Sieden erhitzt und das Gemisch in angesäuertes Wasser gegossen. Das ausgeschiedene Propionat krystallisiert aus Alkohol in zitronengelben Blättchen, welche bei 223—224° schmelzen. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigäther, Methylalkohol, Eisessig und Pyridin, wenig löslich in Aether und Benzol. In Petroläther und Toluol ist es unlöslich.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Propionates ergab:

1. Aus 0,1326 Substanz 0,3086 CO_2 und 0,0564 H_2O.
2. Aus 0,1452 Substanz 0,3376 CO_2 und 0,0612 H_2O.
3. Aus 0,1563 Substanz 0,3600 CO_2 und 0,0664 H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_6O_6(CO—CH_2—CH_3)_2$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	63,63	63,47	63,41	63,32%
H	4,04	4,72	4,68	4,75%

Rheïnmethyläther. Eine erwärmte Lösung von Rheïn in 30% iger Kalilauge wurde unter Umschütteln allmählich mit Dimethylsulfat versetzt bis saure Reaktion eintrat. Hierauf wurde wieder alkalisch gemacht und nochmals Dimethylsulfat zugesetzt, dabei aber darauf geachtet, daß die Reaktion alkalisch blieb. Es scheidet sich alsdann ein hellrotes Kalisalz ab, welches abfiltriert und mit Kalilauge ausgekocht wurde. Das Kalisalz wurde mehrmals aus Wasser umkrystallisiert, hierauf in Wasser gelöst und die Lösung in verdünnte Säure eingegossen. Es entsteht ein gallertartiger, schwer filtrierbarer Niederschlag, welcher durch Kochen körnig und leicht filtrierbar wird. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurden prachtvolle gelbe Nadeln erhalten, welche bei 281—282° schmelzen. Zur Analyse wurde die Verbindung bei 110° getrocknet.

1. 0,1036 Substanz lieferten 0,2483 CO_2 und 0,0396 H_2O.
2. 0,1101 Substanz lieferten 0,2628 CO_2 und 0,0398 H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_6O_4(OCH_3)_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	65,38	65,37	65,10%
H	3,84	4,27	4,05%

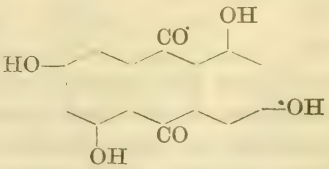
Die Methoxylbestimmung ergab:

1. Aus 0,0905 Substanz 0,1290 AgJ.
2. Aus 0,2114 Substanz 0,3049 AgJ.

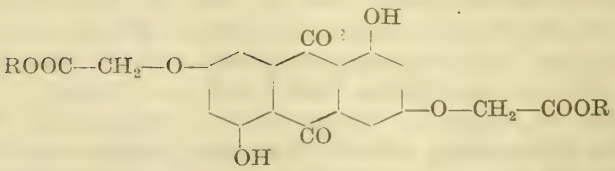
Berechnet für $C_{15}H_6O_4(OCH_3)_2$:		Gefunden: 1.	2.
OCH_3	19,86	18,81	19,03%

Rheïndimethyläther ist, wie schon erwähnt, in Kalilauge unlöslich, er löst sich jedoch und zwar schon in der Kälte in Sodalösung mit gelber Farbe. Auf dieses auffallende Verhalten wird später noch zurückzukommen sein. Versuche, Dimethylrheïn zu acetylieren, blieben ohne Erfolg, stets wurde die Verbindung mit unverändertem Schmelzpunkt erhalten.

Einwirkung von Chloressigester auf Rheïn. Die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. 158 277) haben gefunden, daß in der Anthrachinonreihe Chloressigester auffallend leicht auf β-ständige Hydroxylgruppen einwirkt. So entsteht z. B. aus Anthrachryson, das neben zwei α-ständigen Hydroxylgruppen zwei Hydroxyle in der β-Stellung besitzt, sehr leicht Anthrachryson-3,7-Diglykolsäureester:



Anthrachryson.



Anthrachryson-3-7-Glykolsäureester.

Es war nun interessant zu ermitteln, ob auch Rheïn mit Chloressigester reagiert, da dadurch erkannt werden konnte, ob im Rheïn β-ständige Hydroxylgruppen enthalten sind.

Das rote Kaliumsalz des Rheïns wurde mit 5 Teilen chloressigsaurem Aethyl 17—18 Stunden am Rückflußrohr zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrte der Kolbeninhalt krystallinisch. Er wurde so gut als möglich abgepreßt, mit Aether ausgewaschen und mit Chloroform im Soxhlet'schen Apparat extrahiert. Dadurch

wurde die neue Verbindung gelöst, während das nicht in die Reaktion getretene Rheïn ungelöst zurückblieb. Die Lösung wurde nach Zusatz von Alkohol zur Krystallisation gestellt. Es scheiden sich sehr bald schöne goldgelbe Nadeln aus, die mehrmals aus einem Chloroform-Alkoholgemisch und schließlich aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 153—154°. Sie sind leicht löslich in Essigäther, Chloroform und Eisessig, wenig löslich in Aceton, Aether und Petroläther.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

aus 0,1678 Substanz 0,3684 CO_2 und 0,0610 H_2O.

C 59,87%
H 4,03%

Da durch Acetylierung und Alkylierung die Anwesenheit von nur zwei Hydroxylgruppen im Rheïn erwiesen ist, so mußten für das Glykolsäurederivat des Rheïns folgende Formeln in Frage kommen:

I. $C_{15}H_6O_4 \begin{cases} OH \\ OCH_2—COOC_2H_5 \end{cases}$ II. $C_{15}H_6O_4 \begin{cases} OCH_2—COOC_2H_5 \\ OCH_2—COOC_2H_5 \end{cases}$

Formel I verlangt 61,62% C und 3,78% H, während der Formel II 60,52% C und 4,38% H entsprechen. Die ermittelten Analysenwerte würden somit dazu führen, anzunehmen, daß beide Hydroxylgruppen mit Chloressigester in Reaktion getreten sind. Gegen diese Annahme spricht jedoch die Tatsache, daß sich das Glykolsäurederivat acetylieren läßt.

Die Acetylierung erfolgte in der gewöhnlichen Weise durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in Eisessiglösung. Das Acetylierungsprodukt wurde zuerst aus Eisessig und hierauf aus Alkohol krystallisiert. Es bildet hellgelbe Nadeln, welche sich leicht in Eisessig, Alkohol und Chloroform, wenig in Aceton, Petroläther und Aether lösen. Der Schmelzpunkt liegt bei 179—180°.

Analyse:

1. 0,1654 Substanz lieferten 0,3633 CO_2 und 0,0615 H_2O.
2. 0,1615 Substanz lieferten 0,3529 CO_2 und 0,0613 H_2O.

	1.	2.
C	59,90%	59,60%
H	4,16%	4,24%

Aus der Tatsache, daß in das Glykolsäurederivat noch ein Essigsäurerest eingeführt werden kann, muß der Schluß gezogen werden, daß von den beiden Phenolhydroxylen des Rheïns nur die eine mit Chloressigester reagiert. Das zweite Molekül Chloressigester, mit welchem Rheïn zusammentritt, muß somit auf eine

Hydroxylgruppe einwirken, welche nicht Phenolcharakter besitzt. Aus Gründen, welche gleich erörtert werden sollen, liegt es nahe, diese Hydroxylgruppe in einem Karboxyl unterzubringen. Das acetylierte Glykolsäurederivat würde alsdann, in Uebereinstimmung mit der Analyse folgendermaßen zu formulieren sein:

$$C_{14}H_5O_2\begin{cases}OCH_2—COOC_2H_5\\OOC—CH_3\\COOCH_2—COOC_2H_5\end{cases}$$

Berechnet für $C_{25}H_{22}O_{11}$:		Gefunden: 1.	2.
C	60,24	59,90	59,60%
H	4,41	4,16	4,24%

Zu der Annahme, daß im Rheïn eine Karboxylgruppe vorhanden sein könnte, wird man geführt, wenn man die aus dem Verhalten der Aloëtinsäure bezüglich der Konstitution des Aloë-Emodins gemachten Folgerungen in Betracht zieht[1]) und wenn man berücksichtigt, daß Rheïn aus Aloë-Emodin durch Oxydation dargestellt werden kann[2]). Bei diesem Vorgange muß die Seitenkette des Aloë-Emodins aboxydiert werden, da Rheïn bei der Destillation mit Zinkstaub Anthracen, Aloë-Emodin dagegen Methylanthracen[3]) liefert. Von den 6 Sauerstoffatomen, welche das Rheïn enthält, gehören zwei den beiden Karboxylgruppen an, zwei werden, wie sich aus der Alkylierung und Acetylierung ergibt, von den beiden Hydroxylen beansprucht, es bleiben demnach noch zwei Sauerstoffatome verfügbar. Zur Unterbringung derselben in einer Karboxylgruppe berechtigt die schon erwähnte Eigenschaft des Rheïnmethyläthers, sich in kalter Sodalösung leicht zu lösen.

Wir waren im Begriff durch weitere Untersuchungen, namentlich des Rheïnmethyläthers, Einblick in die Konstitutionsverhältnisse des Rheïns zu gewinnen, als die eingangs erwähnten Mitteilungen von Robinson und Simonsen erschienen. Robinson und Simonsen betrachten das Rheïn tatsächlich als Dioxyanthrachinonkarbonsäure und begründen ihre Ansicht folgendermaßen:

Rheïn liefert nur ein Diacetat, Dimethylrheïn kann nicht acetyliert werden und zeigt die Eigenschaften einer Säure. Es ist möglich, den Rheïnmethyl- und den Rheïnäthylester darzustellen. Rheïnäthylester liefert ein in Alkalien unlösliches Diacetat. Aus

---

[1]) Oesterle u. Riat, Arch. d. Pharm. 247, (1909).
[2]) Oesterle, Arch. d. Pharm. 241 (1903), 604.
[3]) Oesterle u. Tisza, Arch. d. Pharm. 246 (1908), 434.

Dimethylrheïn entsteht ein, in Alkalien unlöslicher, Dimethylrheïnäthylester. Ferner kann aus Dimethylrheïn durch Thionylchlorid ein Säurechlorid der Formel $C_{11}H_5O_2(OR)_2$—COCl dargestellt werden, aus demselben entsteht mit Ammoniak das entsprechende Säureamid. Durch Behandlung des Säureamids mit alkalischem Hypobromid wird ein Aminodimethoxyanthrachinon gebildet.

Die Untersuchungen von Robinson und Simonsen, nach denen an der Anwesenheit einer Karboxylgruppe im Rheïn kaum mehr zu zweifeln ist, gaben uns Veranlassung, auf eine Beobachtung zurückzugreifen, welche wir im Laufe unserer Arbeiten gemacht hatten.

Bei den Versuchen, reines Rheïn darzustellen, hatten wir die an den Gefäßwandungen festsitzenden Krusten von Rheïn in Schwefelsäure gelöst und diese Lösung ohne abzukühlen in Alkohol eingegossen. Das Rheïn wurde dadurch in Form von gelben Flocken ausgeschieden, und die Flüssigkeit zeigte intensiv gelbe Farbe. Bei längerem Stehen krystallisierten aus dieser Lösung gelbe Körper, von denen die ersten Anteile bei 321° schmolzen, die späteren den Schmelzpunkt 191° zeigten. Aus der von dieser Abscheidung getrennten Flüssigkeit wurden durch Zusatz von Wasser feine, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 160—161° ausgeschieden. Wir hatten damals diesen Körper zur späteren Untersuchung beiseite gelegt. Nach den Arbeiten von Robinson und Simonsen mußten wir nun annehmen, daß in dieser Verbindung der von ihnen aus Acetylrheïn dargestellte Rheïnäthylester vorlag. Mit dem Schmelzpunkt des Rheïnäthylesters, den Robinson und Simonsen bei 159° finden, stimmt der Schmelzpunkt gut überein und auch in den Reaktionen, welche sie angeben, zeigt sich vollkommene Uebereinstimmung. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol. In dieser Lösung erzeugt Eisenchlorid eine tief rote Färbung. In Ammoniak ist sie wenig löslich.

Wir haben nachträglich versucht den Körper nochmals darzustellen, dadurch, daß wir eine Lösung von Rheïn in konzentrierter Schwefelsäure tropfenweise in siedenden Alkohol eintrugen. Neben unverändertem Rheïn und einem Gemisch von veränderlichem Schmelzpunkt erhielten wir, in recht guter Ausbeute, die Verbindung vom Schmelzpunkt 160°. Es ist somit zur Darstellung derselben nicht nötig vom Diacetylrheïn auszugehen, wie Robinson und Simonsen angeben, sondern es kann direkt Rheïn als Ausgangsmaterial verwendet werden.

Im Anschluß an die Arbeiten von Robinson und Simonsen haben wir versucht, aus dem Rheïn die Karboxyl-

gruppe abzuspalten. Bei den Beziehungen des Aloë-Emodins zum Rheïn ließ diese Reaktion die Bildung von Chrysazin voraussehen. In einem Kolben, durch welchen kohlensäurefreie Luft durchgesogen wurde, und welcher mit einer mit Barytwasser beschickten Vorlage verbunden war, wurde Rheïn mit Chinolin längere Zeit zum Sieden erhitzt. In dem vorgelegten Barytwasser konnte nur eine unbedeutende Trübung beobachtet werden und aus dem Chinolin krystallisierte unverändertes Rheïn vom Schmelzpunkt 321—322°.

Obgleich es auf diese Weise nicht gelang, Kohlensäure aus dem Rheïn abzuspalten, glauben wir doch auf Grund unserer Untersuchungen der Ansicht von Robinson und Simonsen, daß Rheïn als Karbonsäure von der Formel $C_{14}H_5O_2(OH)_2COOH$ aufzufassen ist, beipflichten zu dürfen. Daß die Hydroxylgruppen dieselbe Stellung wie im Chrysazin einnehmen müssen, haben wir vor kurzem in diesem Journale auseinandergesetzt. Im Chrysazin nimmt die eine Hydroxylgruppe die α-Stellung ein, während die andere β-ständig ist. Dadurch, daß im Rheïn durch Chloressigester nur eine Hydroxylgruppe besetzt wird und die andere noch acetylierbar bleibt, wird die Annahme, daß die Hydroxyle sich in Chrysazinstellung befinden, bestätigt.

Mitteilung aus der pharmazeutischen Abteilung des chemischen Instituts der Universität Greifswald.

Die Eisendoppelsalze organischer Basen.

Von M. Scholtz.

(Eingegangen den 22. XI. 1909.)

Ueberblickt man die große Zahl der Metalldoppelsalze, die zur Charakterisierung organischer Basen dargestellt worden sind und von neu entdeckten Basen noch fortgesetzt dargestellt werden, so fällt es auf, daß fast die Chloride sämtlicher Metalle zur Darstellung solcher Verbindungen benutzt worden sind, nur die Doppelsalze aus Eisenchlorid und salzsauren Basen fehlen. Bei einer Durchsicht der Literatur fand ich nur ein einziges Eisensalz einer Base beschrieben, nämlich das des Chinolins, das 1890 von Borsbach dargestellt wurde[1]). Der Grund dafür, daß man diesen Salzen bisher so wenig Aufmerksamkeit schenkte, liegt vermutlich darin,

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 23, 433 (1890).

daß man naturgemäß die leicht zu erhaltenden Salze, also solche, die sich durch geringe Löslichkeit in kaltem Wasser auszeichnen, vorzog. Diese Eigenschaft besitzen die Eisendoppelsalze allerdings nicht, sie sind vielmehr sämtlich sehr leicht löslich und auch beim Zusammenbringen konzentrierter Lösungen von salzsaurer Base und Eisenchlorid fallen sie nicht aus. Sie sind aber sehr leicht zu erhalten, wenn man diese Mischung mit konzentrierter Salzsäure versetzt, und da sie hierbei fast sämtlich gut krystallisiert und von konstanter Zusammensetzung ausfallen, so verdienen sie zur Charakterisierung von Basen dieselbe Beachtung, wie die zu diesem Zweck meistens dargestellten Gold- und Platindoppelsalze. Vor zwei Jahren beschrieb ich die Eisendoppelsalze einer größeren Zahl von Alkaloiden[1]), die auf die angegebene Weise ohne Schwierigkeit zu erhalten sind, und bei denen die Verschiedenheit ihrer Farbe auffällt, die von hellgelb bis dunkelbraun schwankt. Von einigen Alkaloiden gelang es, mehrere Salze mit verschiedenem Krystallwassergehalt darzustellen. Auffallend war, daß sowohl die Chlorhydrate der einsäurigen, wie die der zweisäurigen Alkaloide sich mit je einer Molekel Ferrichlorid vereinigen. Faßt man die Verbindungen als Salze der komplexen Säure $HFeCl_4$ auf, so entspricht die Zusammensetzung der Salze der einsäurigen Alkaloide der allgemeinen Formel $AHFeCl_4$ (A = Alkaloid). Von den zweisäurigen Alkaloiden, wie Chinin und Cinchonin, sollte man dann Salze der Formel $A(HFeCl_4)_2$ erwarten, es vereinigt sich aber nur eine Molekel des neutralen salzsauren Salzes (das beim Chinin in der Regel als das saure Salz bezeichnet wird) mit einer Molekel Ferrichlorid, die allgemeine Formel dieser Salze lautet also: $AHCl.HFeCl_4$, oder, da man sie auch als Salze einer komplexen Säure der Formel H_2FeCl_5 auffassen kann, $A.H_2FeCl_5$.

Um die allgemeine Anwendung der Eisensalze zur Charakterisierung von Basen zu zeigen, habe ich neuerdings eine größere Zahl dargestellt, und zwar teils von einfachen, leicht zugänglichen primären, sekundären und tertiären Basen, teils von komplizierter zusammengesetzten Basen, die ich von früheren synthetischen Arbeiten her besaß. Einige niedrig molekulare primäre aliphatische Amine, wie Aethylamin, geben auch in konzentrierter Salzsäure leicht lösliche Eisensalze, so daß sie auf diesem Wege nicht zu erhalten sind. Die Methode der Darstellung dieser Salze durch Fällung mit Salzsäure muß ferner in allen den Fällen versagen, wo das Chlorhydrat der Base in Salzsäure schwerer löslich ist, als das Eisendoppelsalz, denn bei der leichten Spaltung der Salze in

[1]) Ber. d. d. pharm. Ges. 18, 44 (1908).

ihre Komponenten: $B.HFeCl_4 \rightleftarrows BHCl + FeCl_3$ (B = Base), muß sich immer das unter den gegebenen Bedingungen am schwersten lösliche Salz ausscheiden. Aus diesem Grunde sind die Eisendoppelsalze vieler aromatischer Basen nicht darstellbar, da ihre Chlorhydrate häufig schon in Wasser nicht leicht, in konzentrierter Salzsäure aber sehr wenig löslich sind. Anilin wird durch Eisenchlorid leicht oxydiert, bei Vermeidung jeder Erwärmung läßt sich indessen die Oxydation beim Zusammengießen der Lösungen von salzsaurem Anilin und Eisenchlorid vermeiden. Durch starke Salzsäure wird aus dieser Lösung zwar ein orangefarbenes Salz gefällt, das aber im wesentlichen aus salzsaurem Anilin besteht. Ebenso verhalten sich die Toluidine, Benzylanilin und viele andere aromatische Basen. Sehr gut sind durchweg die Eisendoppelsalze der quartären Ammoniumverbindungen zu erhalten. Während das salzsaure Coniin, wie in der früheren Mitteilung angegeben wurde, kein festes Eisensalz liefert, bilden sich die Coniniumeisenchloride leicht und sind schön krystallisiert. Unter den hier untersuchten Verbindungen befinden sich auch die beiden, früher von mir dargestellten stereoisomeren Benzyläthylconiniumjodide, deren Isomerie auf der verschiedenen Gruppierung der Alkyle um das fünfwertige Stickstoffatom beruht: C_8H_{16}: $N\begin{cases} C_2H_5 \\ C_7H_7 \\ J \end{cases}$ [1]). Wie damals beschrieben wurde, bleibt die Isomerie bei der Ueberführung in das Chlorid und bei der Bildung der Platindoppelsalze erhalten. Auch die beiden aus den Stereoisomeren dargestellten Eisensalze unterscheiden sich sowohl im Schmelzpunkt, als durch die Krystallform.

Gegenüber dem Verhalten der zweisäurigen Alkaloide, nur eine Molekel $FeCl_3$ an das salzsaure Salz zu addieren, erschien es wichtig, auch andere zweisäurige Basen zu untersuchen. Zweisäurige Basen der aliphatischen Reihe sind nicht leicht zugänglich, die der aromatischen aber entweder infolge ihrer leichten Oxydierbarkeit durch Eisenchlorid oder wegen der Schwerlöslichkeit ihrer Chlorhydrate ungeeignet. Ich wählte daher Diammoniumverbindungen, die durch Addition von ortho-Xylylenbromid an aliphatische tertiäre Basen leicht zu erhalten sind[2]). Von den Chloriden dieser Verbindungen tritt je eine Molekel mit zwei Molekeln $FeCl_3$ zusammen. Das abweichende Verhalten der zweisäurigen Alkaloide läßt natürlich nicht darauf schließen, daß von

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 37, 3631 (1904).

[2]) M. Scholtz, Ber. d. d. chem. Ges. 31, 414 (1898).

ihnen überhaupt keine Doppelsalze mit zwei Molekeln Eisenchlorid existieren, sondern es dürfte ebenfalls darin seine Erklärung finden, daß diese Doppelsalze in konzentrierter Salzsäure leichter löslich sind, als die mit einer Molekel $FeCl_3$, so daß diese ausfallen müssen. In der vorigen Arbeit untersuchte ich in dieser Hinsicht die zweisäurigen Alkaloide Chinin, Cinchonin, Chinidin und Cinchonidin. Ich habe jetzt auch das Eisendoppelsalz des Sparteins, $C_{15}H_{26}N_2$, dargestellt und hierbei die Verbindung $C_{15}H_{26}N_2.(HCl)_2.FeCl_3$ erhalten. Das Spartein schließt sich also den früher untersuchten zweisäurigen Alkaloiden an. Ebenso verhält sich das Monochlormethylat des Sparteins, $C_{15}H_{26}N_2.CH_3Cl$, es addiert nur eine Molekel Eisenchlorid, während das zweite Stickstoffatom mit einer Molekel Chlorwasserstoff zusammentritt, so daß die Verbindung $C_{15}H_{26}N_2.CH_3Cl.HCl.FeCl_3$ entsteht.

Die Darstellung der Salze geschah in der Regel auf die Weise, daß die Base in möglichst wenig verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung mit 50%iger Eisenchloridlösung im Ueberschuß versetzt wurde. Zu dieser Mischung gibt man tropfenweise rauchende Salzsäure bis zur bleibenden Trübung, worauf das Eisendoppelsalz innerhalb kurzer Zeit auskrystallisiert. In Wasser sind die Salze sämtlich spielend leicht löslich, auch auf zu reichlichen Zusatz starker Salzsäure lösen sie sich wieder auf. Sie besitzen ferner meistens die schon bei den Alkaloid-Eisensalzen beschriebene Eigenschaft, sich in heißem Wasser weniger zu lösen als in kaltem, so daß sich die konzentrierte Lösung beim Erwärmen trübt. Die Analyse der Salze geschah durch Bestimmung ihres Chlorgehalts durch Titration mit Silbernitrat und Rhodanammonium. Das gesamte Chlor ist durch Silber fällbar, die komplexe Säure $HFeCl_4$ ist also sehr unbeständig und zerfällt sehr leicht in ihre Komponenten HCl und $FeCl_3$, so daß das gesamte Chlor als Ion in Reaktion tritt. Die Farbe der nachfolgend beschriebenen Verbindungen ist nicht so wechselnd, wie die der Alkaloid-Eisendoppelsalze, doch schwankt sie von hellgelb bis dunkelorange.

Diäthylaminhydrochlorid-Eisenchlorid: $(C_2H_5)_2NH.HCl.FeCl_3$

ist außerordentlich leicht löslich, wird aber sehr gut erhalten, wenn man Diäthylamin in rauchender Salzsäure löst und 50%ige Eisenchloridlösung zutropfen läßt. Grünlich gelbe gedrungene Säulen vom Schmelzpunkt 128°.

Berechnet für $(C_2H_5)_2NH.HCl.FeCl_3$.	Gefunden:
Cl 52,2	52,0%

Triäthylaminhydrochlorid-Eisenchlorid:
$(C_2H_5)_3N.HCl.FeCl_3$

fällt durch konzentrierte Salzsäure aus der wässerigen Lösung zuerst ölig, erstarrt aber bald. Das Salz besteht aus sehr hygroskopischen grüngelben Nadeln. An der Luft zerfließt es sehr schnell, so daß sich der Schmelzpunkt nicht sicher bestimmen läßt.

Berechnet für $(C_2H_5)_3N.HCl.FeCl_3$:	Gefunden:
Cl 47,32	46,9%

Tetraäthylammoniumchlorid-Eisenchlorid:
$(C_2H_5)_4NCl.FeCl_3$

fällt in hellgelben, sternförmig gruppierten Nadeln. Das Salz besitzt keinen Schmelzpunkt, oberhalb 240° sintert es allmählich zusammen.

Berechnet für $(C_2H_5)_4NCl.FeCl_3$:	Gefunden:
Cl 43,3	43,0%

Tripopylmethylammoniumchlorid-Eisenchlorid:

$$\begin{matrix}(C_3H_7)_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!N.Cl.FeCl_3.$$

Das Produkt der Anlagerung von Jodmethyl an Tripopylamin wurde durch Schütteln mit Silberchlorid in das Chlorid übergeführt, dessen konzentrierte Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid auch ohne konzentrierte Salzsäure einen gelben Niederschlag von rhombischen Krystallen gibt. Durch Salzsäure wird die Abscheidung vervollständigt. Schmelzpunkt 80°.

Berechnet für $(C_3H_7)_3CH_3N.Cl.FeCl_3$:	Gefunden:
Cl 39,9	39,6%

Tributylaminhydrochlorid-Eisenchlorid:
$(C_4H_9)_3N.HCl.FeCl_3$.

Wie das vorher beschriebene Salz ist auch dieses in Wasser nicht so leicht löslich, wie die meisten anderen. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 171°.

Berechnet für $(C_4H_9)_3N.HCl.FeCl_3$:	Gefunden:
Cl 37,0	37,2%

Amylaminhydrochlorid-Eisenchlorid:
$C_5H_{11}NH_2.HCl.FeCl_3$

ist außerordentlich leicht löslich. Gelbe Nadeln.

Berechnet für $C_5H_{11}NH_2.HCl.FeCl_3$:	Gefunden:
Cl 49,6	49,2%

Diamylaminhydrochlorid-Eisenchlorid:
$(C_5H_{11})_2NH.HCl.FeCl_3$.

Die Darstellung dieses Salzes gelingt nicht durch Zusatz von Salzsäure zu der Lösung von salzsaurer Base und Eisenchlorid, da hierbei stets salzsaures Diamylamin gefällt wird, man erhält es aber durch Lösen von Diamylamin in konzentrierter Salzsäure und Zutropfen von Eisenchlorid als ein gelbes, krystallinisches Pulver. Oberhalb 170° sintert das Salz und schmilzt dann allmählich.

Berechnet für $(C_5H_{11})_2NH.HCl.FeCl_3$:	Gefunden:
Cl 39,9	39,6%

Triamylaminhydrochlorid-Eisenchlorid:
$(C_5H_{11})_3N.HCl.FeCl_3$
wird ebenso dargestellt, wie das vorherige Salz. Es fällt zunächst ölig, erstarrt aber bald zu gelben Nadeln.

Berechnet für $(C_5H_{11})_3N.HCl.FeCl_3$:	Gefunden:
Cl 33,3	33,2%

Dibenzylaminhydrochlorid-Eisenchlorid:
$(C_7H_7)_2NH.HCl.FeCl_3$.

Gelbe Prismen. Schmelzpunkt 145°.

Berechnet für $(C_7H_7)_2NH.HCl.FeCl_3$:	Gefunden:
Cl 35,8	35,4%

Methyl-Pyridiniumchlorid-Eisenchlorid:
$\begin{matrix} C_5H_5 \\ HC_3 \end{matrix}$ $N.Cl.FeCl_3$.

Während es nicht gelang, vom Pyridin ein Eisensalz von konstanter Zusammensetzung darzustellen, erhält man die Eisensalze der quartären Pyridiniumchloride leicht in völliger Reinheit. Das Methyl-Pyridiniumchlorid wurde durch Anlagerung von Methyljodid an Pyridin und Ueberführung des Jodids in das Chlorid durch Silberchlorid gewonnen. Versetzt man die Lösung mit Eisenchlorid und Salzsäure, so entsteht ein Niederschlag von gelben Nadeln.

Berechnet für $C_5H_5CH_3N.Cl.FeCl_3$:	Gefunden:
Cl 48,6	48,5%

Piperidinhydrochlorid-Eisenchlorid:
$C_5H_{11}N.HCl.FeCl_3$
ist außerordentlich leicht löslich und sehr hygroskopisch. Es war nur durch Auflösen von trockenem Piperidinhydrochlorid in der 50%igen Eisenchloridlösung und Zutropfen rauchender Salzsäure zu erhalten. Es bildet gelbe Prismen und schmilzt bei 163°.

Berechnet für $C_5H_{11}N.HCl.FeCl_3$:	Gefunden:
Cl 50,0	49,9%

Benzyl-äthyl-coniniumchlorid-Eisenchlorid:

$$C_8H_{16}{:}N\begin{cases}C_2H_5\\C_7H_7\\Cl\end{cases}.FeCl_3.$$

Von den beiden stereoisomeren Benzyl-äthyl-coniniumjodiden ist das niedriger schmelzende als α-Verbindung, das höher schmelzende als β-Verbindung bezeichnet worden[1]). Die beiden aus den stereoisomeren Jodiden durch Schütteln mit Silberchlorid hergestellten Chloride unterscheiden sich deutlich bei der Ueberführung in die Eisendoppelsalze. Das α-Chlorid gibt mit Eisenchlorid und Salzsäure eine Ausscheidung von Oeltröpfchen, die erst nach zwei Tagen zu erstarren begannen. Das Eisensalz bildet dann gelbe Nadeln, die bei 92° schmelzen. Die β-Verbindung fällt nur im ersten Augenblick als ölige Trübung, sehr bald erfolgt die Ausscheidung von kompakten oktaedrischen Krystallen, die bei 116° schmelzen.

α-Verbindung.

Berechnet für $C_{17}H_{28}NCl.FeCl_3$:	Gefunden:
Cl 32,0	32,1%

β-Verbindung:

Berechnet für $C_{17}H_{28}NCl.FeCl_3$:	Gefunden:
Cl 32,0	32,0%

Dibenzyl-coniniumchlorid-Eisenchlorid:

$$C_8H_{16}N\begin{cases}C_7H_7\\C_7H_7\\Cl\end{cases}.FeCl_3.$$

Das früher beschriebene Dibenzylconiniumjodid[2]) wird in das Chlorid übergeführt, das mit Eisenchlorid und Salzsäure einen gelben, aus mikroskopischen Tafeln bestehenden Niederschlag gibt. Schmelzpunkt 141°.

Berechnet für $C_{22}H_{30}NCl.FeCl_3$:	Gefunden:
Cl 28,0	27,7%

Tetrahydrochinolinhydrochlorid-Eisenchlorid:

$$C_9H_{11}N.HCl.FeCl_3$$

ist von orangeroter Farbe. Es bildet klare, rhombische Krystalle. Schmelzpunkt 144°.

Berechnet für $C_9H_{11}N.HCl.FeCl_3$:	Gefunden:
Cl 42,7	42,9%

Tropin-Chlorbenzylat-Eisenchlorid:

$$C_8H_{15}NO.C_7H_7Cl.FeCl_3.$$

Das früher beschriebene Tropinjodbenzylat[3]) wurde in das Chlorid übergeführt. Dieses gibt ein zunächst öliges Eisensalz,

[1]) M. Scholtz, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 3631 (1904).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 37, 3638 (1904).
[3]) M. Scholtz u. K. Bode, Arch. d. Pharm. 242, 574 (1904).

das allmählich in orangegelben Nadeln krystallisiert. Schmelzpunkt 109°.

Berechnet für $C_{15}H_{22}NOCl.FeCl_3$:	Gefunden:
Cl 33,0	32,7%

Sparteinhydrochlorid-Eisenchlorid:

$$C_{15}H_{26}N_2.(HCl)_2.FeCl_3$$

fällt als hellgelber undeutlich krystallinischer Niederschlag. Die Verbindung besitzt keinen Schmelzpunkt, sondern beginnt bei 190° sich zu bräunen und sintert dann allmählich zusammen.

Berechnet für $C_{15}H_{26}N_2.(HCl)_2.FeCl_3$:	Gefunden:
Cl 37,8	38,0%

Sparteinchlormethylat-Eisenchlorid:

$$C_{15}H_{26}N_2.CH_3Cl.HCl.FeCl_3.$$

Das Monojodmethylat des Sparteins, $C_{15}H_{26}N_2.CH_3J$[1]), wurde in das Chlorid übergeführt. Das Eisensalz bildet glänzende, gelbe Nadeln, die sich oberhalb 240° allmählich zersetzen.

Berechnet für $C_{16}H_{30}N_2FeCl_5$:	Gefunden:
Cl 37,8	37,7%

Ortho-Xylylen-dipyridiniumchlorid-Eisenchlorid: $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2Cl.C_5H_5N.FeCl_3\\CH_2Cl.C_5H_5N.FeCl_3\end{matrix}$.

Das früher beschriebene Xylylen-dipyridiniumbromid[2]) wurde in das Chlorid übergeführt, das ein öliges Eisensalz liefert. Im Laufe einiger Stunden erstarrt es zu schönen gelben Nadeln, die bei 102° schmelzen.

Berechnet für $C_{18}H_{18}N_2Fe_2Cl_8$:	Gefunden:
Cl 43,1	43,1%

Ortho-Xylylenchlorid-di-triäthylamin-Eisenchlorid: $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2Cl.(C_2H_5)_3N.FeCl_3\\CH_2Cl.(C_2H_5)_3N.FeCl_3\end{matrix}$.

Das Additionsprodukt von o-Xylylenbromid an Triäthylamin ist noch nicht beschrieben worden. Man erhält es leicht, indem man die beiden Komponenten in Chloroformlösung aufeinander einwirken läßt. Es stellt einen in Wasser leicht löslichen Sirup dar. Durch Silberchlorid wurde es in das Chlorid übergeführt. Dieses gibt mit Eisenchlorid und Salzsäure einen öligen Niederschlag, der allmählich in sehr feinen gelben Nadeln krystallisiert, die bei 80° schmelzen.

Berechnet für $C_{20}H_{38}N_2Fe_2Cl_8$:	Gefunden:
Cl 40,4	40,3%

[1]) M. Scholtz u. P. Pawlickli, Arch. d. Pharm. 242, 516 (1904).
[2]) M. Scholtz, Ber. d. d. chem. Ges. 31, 430 (1898).

Mitteilungen aus der pharmazeutisch-chemischen Abteilung des chemischen Universitäts-Laboratoriums (Prof. Naumann) zu Gießen.

1. Ueber die Spaltung des Amygdalins.

Von K. Feist.

(Eingegangen den 23. XI. 1909.)

Fast gleichzeitig mit meiner Publikation „Optisch aktive Benzaldehydcyanhydrine“[1]) ist eine Abhandlung von S. J. Manson Auld[2]) erschienen, worin ein Versuch angegeben ist, den ich in ähnlicher Weise ausgeführt habe. Während jedoch M. Auld hierbei fand, daß die Synthese von d-Benzaldehydcyanhydrin schneller verläuft als die Bildung aus Amygdalin, gelangte ich, beide Versuche unter möglichst gleichen Bedingungen ausführend, zu entgegengesetztem Resultate. Dieses verschiedene Ergebnis glaubte ich auf das Fehlen der Glykose bei den synthetischen Versuchen von M. Auld zurückführen zu können. Ich wiederholte daher meine Versuche und stellte gleichzeitig einen solchen ohne Glykose an.

1. Versuch. 12 g Amygdalin und 0,25 g Emulsin wurden in 150 g Wasser gelöst und 2 Stunden lang bei Zimmertemperatur (18°) geschüttelt. Darauf wurde mit Aether extrahiert, der Aether verdunstet, der Rückstand mit Chloroform aufgenommen, mit Natriumsulfat entwässert und auf 10 ccm gebracht. Die Ablenkung im 1 dcm-Rohre betrug alsdann $\alpha + 0{,}5^0$.

2. Versuch. Gleichzeitig wurden 0,25 g Emulsin, 5 g Blausäure (12%), 150 g Wasser und 2,5 g Benzaldehyd, wie in Versuch 1 angegeben, behandelt. Ablenkung: $\alpha + 3^0$.

3. Versuch. Wie 2., nur unter Zusatz von 8,8 g Glykose. Ablenkung: $\alpha + 3{,}3^0$.

Dieses überraschende Ergebnis, das im Widerspruch mit meinen früheren Beobachtungen stand, verlangte weitere Parallelversuche.

4. Versuch. Wie 1. Ablenkung: $\alpha + 0{,}75^0$.
5. Versuch. Wie 2. Ablenkung: $\alpha + 2^0$.
6. Versuch. Wie 3. Ablenkung: $\alpha + 1{,}75^0$.

[1]) Arch. d. Pharm. 247, 226 (1909).
[2]) Journ. of the chem. Soc. 95, 929 (1909).

Auch das Ergebnis der zweiten Versuchsreihe (4.—6.) bestätigt demnach das Resultat von M. Auld. Die Glykose scheint kaum einen Einfluß auszuüben.

Diese Abweichung von meinem früheren Versuchsergebnis konnte vielleicht auf der Verwendung von verschiedenem Emulsin beruhen. Zu diesen Versuchen hatte ein von Kahlbaum bezogenes Präparat gedient, während zu den früheren ein solches von Schuchardt verwendet worden war. Dieses stand leider nicht mehr zur Verfügung; es mußte daher eine neue Menge von Schuchardt bezogen werden. Hiermit wurde ein Versuch wie 1. und ein Parallelversuch wie 3. ausgeführt.

7. Versuch. Amygdalin + Emulsin (Schuchardt): $\alpha + 2{,}25^0$.

8. Versuch. Benzaldehyd + Cyanwasserstoff + Glykose + Emulsin (Schuchardt): $\alpha + 1{,}5^0$.

Dieses Ergebnis stimmt mit dem früher gefundenen wieder insofern überein, als bei der Spaltung eine stärkere Drehung als bei der Synthese beobachtet wurde.

Das abweichende Verhalten verschiedener Handelsmarken von Emulsin wird durch Untersuchungen von L. Rosenthaler[1]) erklärlich, der ein spaltend (d-Emulsin) und ein synthetisierend (s-Emulsin) wirkendes Enzym im Emulsin annimmt.

Im Emulsin Kahlbaum und in dem von M. Auld verwendeten Emulsin würde also das die Synthese und im Emulsin Schuchardt das die Spaltung beeinflussende Enzym überwiegen.

Hiermit wäre aber die für die Konstitution des Amygdalins wichtige Frage wieder offen, ob bei dessen Spaltung das d-Benzaldehydcyanhydrin primär oder sekundär entsteht. M. Auld nimmt auf Grund seiner Versuche sekundäre Bildung an, während ich[2]) stets die primäre Entstehung für wahrscheinlicher gehalten habe.

L. Rosenthaler[3]) gibt nun einen Weg an, der es ermöglicht, aus Emulsin den synthetisierend wirkenden Bestandteil abzuscheiden, also die sekundäre Wirkung des Emulsins auszuschließen. Unter Verwertung dieser Angabe wurde eine Lösung von 1 g Emulsin in 100 g Wasser durch Zusatz von 67 g Ammoniumsulfat gefällt. Der entstandene Niederschlag soll im wesentlichen das s-Emulsin, das Filtrat das d-Emulsin enthalten. Dieses wurde in 2 Teile geteilt und Teil 1 mit 6 g Amygdalin, Teil 2 mit 2,5 g Blausäure (12%)

[1]) Biochem. Zeitschr. 14, 248 (1908).
[2]) Arch. d. Pharm. 246, 206 und 509 (1908).
[3]) Biochem. Zeitschr. 17, 260 (1909).

und 1,25 g Benzaldehyd 2 Minuten lang bei Zimmertemperatur geschüttelt. Darauf wurden beide Mischungen mit Aether ausgezogen, der Aether verdunstet, der Rückstand mit Chloroform aufgenommen, mit Natriumsulfat entwässert, auf 10 ccm gebracht und im 1 dcm-Rohre auf das optische Verhalten geprüft. Bei der Einwirkung auf Amygdalin war eine ganz geringe Rechtsdrehung entstanden: $\alpha + 0{,}15^0$, während der Versuch mit Benzaldehyd und Cyanwasserstoff Inaktivität ergab.

Der unter dem Einfluß der Emulsinlösung auf Amygdalin entstandene rechtsdrehende Körper kann nur auf primäre Wirkung zurückgeführt werden, weil sonst Benzaldehyd und Cyanwasserstoff ebenfalls eine rechtsdrehende Verbindung geliefert haben müßten. Immerhin ist aber die beobachtete Drehung zu gering, um genügende Beweiskraft zu haben.

Ferner muß auch der status nascens, der bei der Amygdalinspaltung im Sinne von M. Auld vorliegen würde, berücksichtigt werden. Der Beweis für das Vorhandensein des asymmetrischen Benzaldehydcyanhydrinkomplexes im Molekül des Amygdalins würde erst dann erbracht sein, wenn ohne Zusatz einer bereits optisch aktiven Substanz die Abscheidung des d-Mandelsäurenitrils gelingen würde. Und das ist in der Tat jetzt geschehen. J. W. Walker und V. K. Krieble[1]) haben gezeigt, daß sich das Amygdalin gegenüber verschiedenen Säuren abweichend verhält. Während Salzsäure zunächst die Nitrilgruppe angreift und sie in Karboxyl überführt, spaltet Schwefelsäure zuerst hauptsächlich den Zucker ab, so daß Benzaldehydcyanhydrin übrig bleibt, und zwar dieselbe optisch aktive Form, die unter dem Einfluß von Emulsin entsteht. Die Versuchsanordnung, die ich in gleicher Weise beibehalten habe, ist folgende: 10 g Amygdalin, 30 g Wasser und 20 g Schwefelsäure werden $1\frac{1}{4}$ Stunde lang auf 90^0 erhitzt, das sich abscheidende Oel wird mit Benzol extrahiert, und die Mischung auf das optische Verhalten geprüft.

Das abgeschiedene Oel wird außerordentlich dunkel gefärbt und schwach getrübt: es konnte daher nur in starker Verdünnung auf sein optisches Verhalten geprüft werden: es zeigte aber deutliche Rechtsdrehung. Beobachtet wurde $\alpha + 0{,}35^0$ im 1 dcm-Rohre in der auf 100 ccm gebrachten Lösung.

Die Trübung des Oeles, die das Ablesen des Drehungsvermögens sehr erschwerte, war vielleicht auf fein verteilte Kohle, entstanden durch Einwirkung der ziemlich konzentrierten Schwefelsäure auf

[1]) Journ. of the chem. Soc. 95, 1369 (1909).

Glykose, zurückzuführen. Um diese Trübung zu vermeiden und die Ablesung genauer zu gestalten, wurde auch die zweite von den genannten Autoren angegebene Hydrolyse ausgeführt. Dazu wurden 10 g Amygdalin mit 50 ccm 2,77 N.-Schwefelsäure drei Stunden lang auf 98° erhitzt, dann mit Benzol ausgeschüttelt und das Drehungsvermögen der erhaltenen Lösung bestimmt. Auch diese war noch sehr dunkel gefärbt, doch konnte die Rechtsdrehung mit noch größerer Sicherheit festgestellt werden. Sie betrug im 1 dcm-Rohre, nach der Verdünnung auf 100 ccm, $\alpha + 0{,}43°$.

Hiermit dürfte das Zwischenglied, das, gemäß unserer Anschauung über die Konstitution, bei der Hydrolyse des Amygdalins zu erwarten war, mit Sicherheit festgestellt sein, und es dürfte keinem Zweifel mehr unterliegen, daß auch das optisch aktive Emulsin das primär entstehende d-Benzaldehydcyanhydrin nur bis zum jeweiligen Gleichgewicht spaltet.

Der jetzige Stand der physiologischen Digitalisprüfung, ihr Wert für die Praxis und für die Forschung[1]).

Von Dr. Focke, Düsseldorf.

Seit man die Digitalis als Arzneimittel kennt, ist ihre Wirkung nach der qualitativen Seite am kranken Menschen und seit mehreren Jahrzehnten auch am Tier eifrig erforscht worden. Aber hinsichtlich der wichtigen Unterschiede in der Quantität der Blätterwirkung konnte erst in neuester Zeit auf physiologischem Wege eine klarere Einsicht gewonnen werden. Deshalb soll im folgenden dargelegt werden der heutige vervollkommnete Stand der physiologischen Digitalis-Wertprüfung, sowie ihr Nutzen für die Praxis und für die theoretische (qualitative) Forschung.

I. Die heutige Methode der physiologischen Digitalisprüfung.

Vor einem Jahre ist aus dem unter Cloetta stehenden pharmakologischen Institut der Universität Zürich eine hierher

[1]) Sonderabdruck a. d. Ztschr. f. exp. Pathologie u. Therapie. 7. Band.

gehörige Dissertation von Sophie Lutzkaja erschienen[1]). Von den Fragen, die sich die Verfasserin gestellt hatte, lautete die erste: „Reagieren tatsächlich verschiedene Frösche auf dasselbe Präparat so genau, daß aus der Reaktionszeit der Wirkungswert erschlossen werden kann?" — Sie injizierte mehreren Landfröschen je nach ihrem Körpergewicht von einer 0,03%igen Lösung krystallisierten Digitoxins so viel, daß die Zeiten bis zum Herzstillstand, wie es die von mir empfohlene Methode fordert, möglichst nahe an zehn Minuten lagen. Der sich ergebende Valor war = 2,5[2]). Bei einer zweiten Reihe von Fröschen, denen dieselbe Lösung (vermutlich an einem anderen Tage) nur mit Hinzufügung von 0,6% Kochsalz injiziert wurde, ergab sich der Valor = 2,6. Das ist eine Uebereinstimmung, wie man sie nicht besser verlangen kann.

Wenn laut S. 80 bei den von Caesar & Loretz bezogenen Folia Dig. titrata nur der Valor 3,2 gefunden wurde (der übrigens bei den angeführten sechs Tieren, nach Ausschaltung des erst mit 17 Minuten zum Stillstand gebrachten, auf 3,4 berechnet werden muß), so war daran höchstwahrscheinlich nicht das Blätterpulver schuld, für dessen Hochwertigkeit die bekannte Firma Gewähr bietet; auch lag es sicher nicht, wie Lutzkaja meint, an der abweichenden Reaktionsfähigkeit der Züricher von den meinerseits benutzten Fröschen. Ich habe Tiere aus den verschiedensten teils hoch, teils niedrig gelegenen Teilen Deutschlands (vom Niederrhein, aus der Lausitz, ferner aus dem bergischen Land und vom Elsaß) verglichen und stets übereinstimmende Reaktionen erhalten. Dadurch wird der Einwurf, die Bezeichnung fol. titr. gelte nur für das Tiermaterial einer begrenzten Gegend, hinfällig. Der Grund

[1]) Ueber den Wirkungswert der Folia digitalis, seine Bestimmung und seine Veränderung. — Archives internat. de Pharmacodynamie et de Thérapie, 1908, p. 77.

[2]) Unter Hinweis auf die Darlegung an früheren Stellen erinnere ich daran, daß der physiologische Blätterwert beim einzelnen Tier am besten dargestellt wird durch den Quotienten

$$\frac{\text{Tiergewicht}}{\text{Dosis des 10\%igen Infuses} \times \text{Zeit bis zum Herzstillstand}} \quad \text{oder} \quad \frac{p}{d \times t}.$$

Um den wirklichen „Valor" eines Präparates zu erhalten, ist die vorschriftsmäßig ausgefallene Prüfung an mindestens vier Fröschen erforderlich, aus deren Reaktionswerten der Durchschnitt genommen wird. (Vergl. Arch. d. Pharm. 1903, S. 128. — Arch. d. Pharm. 1903, S. 669. — Berl. klin. Wchschr. 1906, S. 642. — Vierteljahrsschrift f. ger. Med. u. öff. Sanitätsw. XXXII., 1906, S. 130. — Arch. d. Pharm. 1907, S. 646.)

für die ungenügende Höhe der in Zürich gefundenen Werte liegt vielmehr darin, daß die Versuche dort in der kühlen Jahreszeit ohne Rücksicht auf die Temperatur ausgeführt worden waren, deren wesentliche Einwirkungen von mir in demselben Winter näher untersucht worden sind und auf die ich unten noch zurückkomme.

Weiterhin hat Lutzkaja ihr Augenmerk auf das zwischen Wirkungswert und Digitoxingehalt (letzteren pro Mille der Blätter gerechnet) bestehende Verhältnis gerichtet, das sie den „Quotienten" nennt. Darauf bezügliche Untersuchungen waren schon 1903 von mir zusammen mit G. Fromme (Halle) angestellt worden und hatten bei 10 Sorten frischer Blätter eine Schwankung des Quotienten von 0.42—0.90 ergeben. (Archiv d. Pharm. 1903, S. 687. Tab. VI, letzte Ko.). Auch Lutzkaja hat unter sieben anscheinend gut konservierten Blätterproben (sechs frischen und einer älteren) Unterschiede von 0,5—1.0 gefunden, was unserem Ergebnis sehr nahe liegt. Also schon bei gut konservierten Blättern sind die Schwankungen recht erheblich; noch größer sind sie bei solchen Blättern, die infolge der gewöhnlich zu feuchten Konservierung gelitten haben. Diese vorzeitig gealterten Blätter pflegen an Digitoxin wenig zu verlieren, während ihre physiologischen Werte bedeutend sinken. Sie werden also durch die Digitoxinbestimmung nicht erkannt, und letztere ist für die Pharmakopöe wertlos (vergl. Arch. d. Pharm. 1903, S. 682 und 683).

Lutzkaja betrachtet nun diesen schwankenden Quotienten als nahezu „konstant". Auf Grund dieser Annahme und einer für die Blätter nicht zutreffenden Gegenüberstellung des Digitoxins mit dem Digitalinum verum gelangt sie zu dem Schluß, daß von zwei bei der Froschprüfung gleich stark befundenen Blättersorten die eine verhältnismäßig mehr Digitoxin, die zweite mehr andere wirksame Substanzen enthalten könne, und daß dann die beiden Sorten trotz ihrer tierphysiologischen Gleichwertigkeit ungleich stark beim Menschen wirken könnten. Obgleich die für diesen Schluß vorgebrachten Unterlagen, wie ich erwähnte, nicht beweiskräftig sind, ist der Schluß selbst theoretisch berechtigt; aber die praktische Folgerung, daß nun die am Frosch gefundenen Blätterwerte für die Menschen keine Gültigkeit hätten, ist dennoch unrichtig. Denn jene theoretisch vermuteten Schwankungen im gegenseitigen Mengenverhältnis der Blätter-Reinsubstanzen können in Wirklichkeit nur sehr geringfügig sein, weil die Erfahrung seit Jahren gelehrt hat, daß Blätterproben, die beim Frosch verschiedene Werte zeigen, auch beim Menschen eine gerade ebenso verschiedene

starke Wirkung besitzen und umgekehrt. Mit dieser Tatsache dürfen wir als mit einer sicheren Unterlage rechnen.

Es ist hier ähnlich wie beim Opium, das überall nur auf 10—12% Morphium eingestellt wird, ohne Rücksicht auf die Nebenalkaloide: obgleich das Mengenverhältnis der letzteren nicht unerheblich schwankt, sind die Wirkungsunterschiede zwischen vorschriftsmäßigen Opiumsorten aus verschiedenen Apotheken praktisch doch belanglos. Ein ebenso gutes Ergebnis bietet die physiologische Prüfung der Digitalis. Schlecht konservierte und dadurch minderwertig gewordene Blätter werden, auch wenn sie infolge Nachtrocknens wieder einwandfrei erscheinen, durch die physiologische Prüfung erkannt und einstweilen nur durch sie. Bei gut konservierten Blättern wird durch den physiologischen Versuch ihr therapeutischer Wert am genauesten gemessen. Um ca. 17% darf der Morphiumgehalt des Opiums schwanken: dieser Spielraum wird von einer sachverständigen physiologischen Digitalisprüfung keinesfalls überschritten, so daß auch sie alle praktischen Zwecke erfüllt.

Gegenüber meiner verhältnismäßig genauen Methode der mittleren Dosen besitzt die an einzelnen Orten noch befolgte Methode der minimalen Dosen eine Unsicherheit, die doch weit erheblicher ist, als sie mir schon anfangs erschien. Da sie überdies nur reziproke Werte liefert, die bei vergleichenden Arbeiten recht unhandlich sind, auch eine weit längere Inanspruchnahme des Untersuchers und der operierten Tiere fordert, so sollte man diese Prüfungsart und die aus ihr entspringende ältere Wertbezeichnung (Dosis, die in minimo bei 100 g Froschgewicht noch allenfalls einen Herzstillstand herbeiführt) jetzt gänzlich fallen lassen; sie hat nur historisches Interesse.

Gottlieb bestimmt diejenige kleinste Menge der zu prüfenden Lösung, die bei einem 30 g schweren Landfrosch „innerhalb 30 Minuten gerade noch mit Sicherheit den systolischen Stillstand herbeiführt". Er nennt diese kleinste Menge eine „Einheit", und so oft sie in 1 g der Substanz enthalten ist, so viele Einheiten besitzt letztere. Gottlieb findet diese seine Methode bequemer als die von mir empfohlene, aber wohl nur, weil er an die seinige mehr gewöhnt ist. Ihre Brauchbarkeit muß ich anerkennen; sie scheint mir aber irgendwelche Vorteile nicht zu bieten. Zur Dosierung in der ärztlichen Praxis, die Gottlieb dabei mit im Auge hat, läßt sich der Begriff der „Einheit" nicht verwenden, weil die verschiedenen Arzneimittel der Digitalisgruppe so wichtige qualitative Unterschiede besitzen; ferner ist es schwierig, Landfrösche von gerade 30 g in genügender Zahl zu erhalten; und schließlich steht

nach meinen Beobachtungen der Ventrikelstillstand des Frosches zeitlich dann am besten in Beziehung zur Dosis, wenn er nicht bei 30 Minuten, sondern möglichst nahe an 10 Minuten eintritt. Ich glaube daher, daß meine seit Jahren erprobte Methode vorzuziehen ist.

Für jede Digitalisprüfung am Frosch muß natürlich eine Anzahl von Regeln befolgt werden, die ich hier nicht wiederholen will. Nur die in meiner letzten Veröffentlichung (Arch. d. Pharm. 1907, Heft 9) mitgeteilten Fortschritte seien noch kurz erwähnt. Es hat sich herausgestellt, daß sehr schwere, d. h. über 35 g wiegende Frösche oft zu langsam reagieren, also ungeeignet sind; da nun auch sehr kleine Exemplare häufig Unregelmäßigkeiten zeigen, so wäre das Gewicht der Tiere auf etwa 18—35 g zu begrenzen. Ferner konnte ich zeigen, daß der erheblich hemmende Einfluß, den eine kühle Temperatur, also auch die kühlere Jahreszeit auf den Herzstillstand ausübt, vollständig ausgeglichen werden kann durch geeignete Erwärmung. Während ich früher gleichmäßige Reaktionen nur erhalten konnte von Mitte Juli bis Ende September, braucht man jetzt nur mit einem Blätterinfus oder mit einem Digitalysat von normalem Wert (Testprobe) diejenige Temperatur des Zimmers und Untersuchungstisches festzustellen, bei der die Tiere mit normaler Herzfrequenz (50—60 Schläge) den richtigen Valor angeben; dann zeigt auch eine unter den gleichen Bedingungen untersuchte unbekannte Probe ihren richtigen Wert. Mit Hilfe einer häufigen Testproben-Kontrolle und einer entsprechenden Temperaturregelung ist also der große Fortschritt erreicht: Solange man eine hinreichende Zahl von Fröschen zur Verfügung hat, was nur von Mai bis Juli schwierig ist, lassen sich die Untersuchungen jetzt während des ganzen Jahres ausführen! Am besten ist es, bei unbekannten Proben die Vergleichung zweimal, mit einem Zwischenraum von einigen Tagen, anzustellen. Das Durchschnittsresultat besitzt dann eine vollkommen befriedigende Genauigkeit.

II. Der Wert einer amtlichen physiologischen Digitalisblätterprüfung für die ärztliche Praxis und die theoretische Forschung.

Daß offizinelle Digitalisblätter mit gleichmäßigem Wirkungswert ein ganz dringendes Erfordernis für die Praxis sind, bedarf kaum noch weiterer Beweise. Jeder Arzt, der überhaupt Digitalis anwendet, ist jetzt durch eigene Beobachtung oder die Literatur von der Unzuverlässigkeit der bisher offizinellen Digitalispräparate unterrichtet. Das Verlangen nach einem gleichmäßigen Präparat ist so allgemein geworden, daß sich wesentlich daraus die Ver

bezeichnung erklärt, die das Digalen im Anfang fand, weil es das erste Präparat war, das (mit entsprechender Reklame) als „genau dosierbar", d. h. eben „gleichmäßig" angeboten wurde. Gegenüber dieser Eigenschaft wurden seine Fehler, z. B. der hohe Preis, seine Geheimmitteleigenschaft und vor allem die Unvollständigkeit seiner Digitaliswirkung von vielen Aerzten gering veranschlagt. Neuerdings hat es einen Konkurrenten im Digipuratum erhalten, das aber auch die von seinem eigenen Prospekt ausgesprochene „oft bewährte Ueberlegenheit der Blätter vor den einzelnen reinen Körpern" nicht aus der Welt schaffen kann. So wird nun immer ein „Ersatz" der unersetzlichen Blätter den anderen ablösen, jeder mit der Begründung, daß erstens ein Präparat mit physiologisch titriertem Wirkungswert ein Bedürfnis sei, und zweitens, daß in den Blättern störende Bestandteile mit zur Wirkung gelangten; was aber nur dann der Fall ist, wenn ihnen eben die sachgemäße Pflege (Konservierung und Titrierung) fehlt!

Von der Ueberlegenheit guter Blätter sind fast alle Kliniker, praktischen Aerzte und Pharmakologen überzeugt, auch wenn sie zeitweise einmal ein Ersatzpräparat versucht und davon einige gute Wirkungen gesehen haben. Diese Ueberzeugung hat in den letzten Jahren z. B. L. Lewin vor der Berliner Medizinischen Gesellschaft zum Ausdruck gebracht, ohne Widerspruch zu finden (Berl. klin. Wchschr. 1906, S. 1607). Auch von W. His ist die Frage, ob durch die „reinen Stoffe" die Anwendung der galenischen Präparate entbehrlich gemacht würde, rundweg verneint worden (Ther. d. Gegenw. 1908, S. 435). Dementsprechend ist auch die Zahl der Aerzte, die die Fol. Dig. titr. benutzen und nicht mehr missen wollen, beständig am Zunehmen.

Besonders beachtenswert ist es, daß sogar Cloetta, der einzige Pharmakologe, der die Alleinwirksamkeit des Digitoxins in den Digitalisblättern bis vor wenigen Jahren noch eifrig vertreten hat[1]), jetzt diese Ansicht verlassen zu haben scheint. Denn die mit seiner Genehmigung erschienene Arbeit Lutzkaja's gibt „10% der Gesamtwirkung des Infuses beim Menschen als nicht durch Digitoxin bedingt" zu. Der Gedanke liegt nahe, daß dieses Einlenken gefördert worden ist durch die klärenden Hinweise, die H. Kiliani (Freiburg), zurzeit wohl unser maßgebendster Kenner der Digitalischemie, Ende April 1907 in derselben Zeitschrift gebracht hat[2]).

[1]) Münch. med. Wchschr. 1904, No. 33; auch im Arch. f. exp. Pathologie u. Pharmakologie 1906, Bd. 54, S. 294.

[2]) Münch. med. Wchschr., Bd. 54, S. 886.

K i l i a n i hatte schon im Jahre 1899 zusammen mit A. W i n d a u s festgestellt[1], daß die Blätter einen vom Digitoxin und Digitalin verschiedenen, leicht wasserlöslichen und stark digitalisartig wirkenden Körper enthalten, der somit nach S c h m i e d e b e r g's Nomenklatur als „Digitalein" angesprochen werden mußte; hinsichtlich seiner Quantität schien er das Digitoxin zu erreichen, wenn nicht zu übertreffen! Obwohl etwas Genaueres über diesen Körper seitdem nicht bekannt geworden ist, beträgt hiernach auch beim Menschen der nicht vom Digitoxin hervorgerufene Anteil der Blätterwirkung sicher weit mehr als 10%. L u t z k a j a hat ihn für den Frosch zu 38% gerechnet und nur für den Menschen auf 10% heruntergerechnet „nach Analogie des Digitalinum verum", das beim Menschen relativ dreimal schwächer wirkt als beim Frosch. Da nun aber Digitalinum verum in den Blättern nach K i l i a n i überhaupt nicht, nach C l o e t t a (Münch. med. Wchschr. 1904, l. c.) nur so spurweise auftritt, daß es „therapeutisch sicher nicht in Betracht" kommt, und da ferner von einem ihm analogen Körper in den Blättern nichts bekannt ist, so stellen jene 38% auch beim Menschen sicher den Mindestanteil dar, den die „anderen" Bestandteile, außer dem Digitoxin, an der Infuswirkung haben! — Das obige, aus dem Institute C l o e t t a's jetzt erfolgte Zugeständnis ist recht bemerkenswert. Es entzieht nicht nur der aus demselben Institut stammenden Empfehlung des Digalens die Hauptstütze, die in der angeblichen Alleinwirksamkeit des Digitoxins bestand, sondern damit dürften jetzt sämtliche Pharmakologen zur Einigkeit darüber gelangt sein, daß ein wesentlicher Teil der Blätterwirkung auf noch nicht hinreichend bekannte Substanzen zurückzuführen ist.

Außer der hohen quantitativen Bedeutung jener wenig bekannten anderen Substanzen ist ihr günstiger qualitativer Anteil an der Gesamtwirkung immer noch besonders zu würdigen. Der Vergleich mit den Verhältnissen beim Opium scheint mir hier wieder sehr gut zu passen. Trotzdem die Bestandteile des Mohnsaftes länger und daher besser bekannt sind als die der Digitalis, haben sie nur die Erfüllung verhältnismäßig weniger Indikationen an sich gerissen: im allgemeinen behält das Opium unerschüttert am Krankenbett seinen Platz. Sein Vorzug ist nicht allein, wie es in einzelnen Arzneimittellehren heißt, daß es den Darm besser ruhig stellt als die Alkaloide: es gibt doch noch manche andere Zustände, bei denen der Arzt zwar im Anfange seiner Praxis das pharmako-

[1] Arch. d. Pharm., Bd. 237, S. 458—466.

logisch indizierte Morphium zu verschreiben pflegt, bei denen er aber in späteren Jahren unwillkürlich lernt, wieder kleine Dosen der ehrwürdigen Muttersubstanz oder ihrer galenischen Tinktur vorzuziehen. Diese nun 100 Jahre alte und beständig erneute Erfahrung steht schon als etwas historisch Gefestigtes vor uns. Deshalb sind wir berechtigt, auch der Digitalis mit ihrer nur etwas jüngeren Geschichte eine ähnliche Prognose zu stellen: die Digitalischemie wird uns noch manche wichtige Tatsache, vielleicht auch noch einzelne für besondere Zwecke brauchbare Reinsubstanzen bringen; aber gute Folia Dig. (titr.) werden dennoch ihren Rang als unersetzliches Heilmittel für die Praxis immer behalten!

Denselben Wert besitzt nun eine Titrierung der offizinellen Blätter auch für die theoretische Forschung. Man bezieht sich z. B. bei jeder Prüfung eines neuen Mittels der Digitalisgruppe ausdrücklich oder stillschweigend immer vergleichsweise auf die bekannte Wirkung der Blätter, und das wird nach dem soeben Ausgeführten auch künftig so geschehen. Aber verstehen denn heute schon, wie es sein müßte, alle in Betracht kommenden Autoren unter der „bekannten" Wirkung stets dasselbe? Oder ist etwa, um nur ein Beispiel zu nennen, der bei den meisten Aerzten als typisch geltende Einfluß therapeutischer Digitalisblätterdosen auf den Blutdruck, sei es in den großen Arterien oder in den einzelnen Organen, irgendwo auf eine Weise festgelegt, die allgemeine Zustimmung fände? Toxikologisch, besonders vom Tier her, ist uns eine große Reihe von Tatsachen bekannt; aber was wir über die Wirkung therapeutischer Gaben beim Kranken genau wissen, ist noch sehr wenig. Je mehr man sich mit den betreffenden Lehrsätzen beschäftigt, um so unsicherer und widerspruchsvoller erscheinen sie. Und ist das zu verwundern? — da sie doch mit ganz ungleichmäßigen, selten zu starken, häufig durch Zersetzung veränderten, meistens einfach zu schwachen Blättern gewonnen wurden! Außerdem mußte bei den schwachen Blättern die Dosierung oft so hoch sein, daß Nebenwirkungen störend wurden, die bei der möglichen niederen Dosierung titrierter Blätter ausbleiben.

So konnte die therapeutische Digitalisblätterwirkung mit ihren feineren Schattierungen bei den verschiedenen Krankheitszuständen tatsächlich in ausreichender Schärfe bisher noch nicht gezeichnet werden! Das ist eine Aufgabe, die auch in Zukunft von unseren Klinikern nur dann gelöst werden kann, wenn überall Blätter mit gleichem Wirkungswert benutzt werden. Dann erst werden die Beobachtungen, die an verschiedenem Krankenmaterial und in verschiedenen Gegenden gewonnen werden, untereinander

vergleichbar sein und sich zu einem klaren Bilde vereinigen lassen.

Also auch in rein wissenschaftlicher Hinsicht sind die Folia titr. eine Notwendigkeit und werden sich in hohem Maße fördernd erweisen.

Wie aus vorstehendem hervorgeht, ist die tierexperimentelle quantitative Digitalisprüfung jetzt zu einem gewissen Abschluß gelangt. Sie ist nach der technischen Seite so ausreichend vorbereitet, auch für die Praxis und die weitere Forschung so dringend erforderlich, daß an ihre demnächstige Aufnahme in das Arzneibuch wohl mit Recht gedacht werden darf. Möchte Deutschland, dessen Forscher seit einem Menschenalter auf dem Gebiet der Digitalisfragen in der ersten Linie stehen, auch mit diesem formellen Schritt seine Führung betätigen.

Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.

Ueber die Inhaltsstoffe der Rhizoma Imperatoriae.

Von J. Herzog und D. Krohn.

(Eingegangen den 28. XI. 1909).

Einleitung.

Vorliegende Arbeit bezweckt die Feststellung und chemische Untersuchung der im Imperatoriarhizom enthaltenen krystallisierten Stoffe. Die Bestandteile der Rhizoma Imperatoriae können aber nicht für sich behandelt werden, erfordern vielmehr einen Vergleich mit denen der Rhizoma Peucedani. Denn nach den vorliegenden Angaben besitzen die beiden Drogen einen gemeinsamen Bestandteil, das Oxypeucedanin. Diese Angabe erscheint bisher wenig gesichert, gewinnt aber an Wahrscheinlichkeit durch die Tatsache, daß die Stammpflanzen der beiden Drogen, Imperatoria Ostruthium L. und Peucedanum officinale L., derselben Gattung angehören, nämlich den Peucedaneae[1]), einer Untergruppe der Umbelliferen.

[1]) Manche Autoren trennen die Gattungen Peucedanum und Imperatoria. Aber in jedem Falle liegt hier eine sehr nahe Verwandtschaft vor.

Aus diesem Grunde hielten wir es für geboten, neben den Inhaltsstoffen der Rhizoma Imperatoriae auch zum Vergleiche diejenigen der Rhizoma Peucedani heranzuziehen. Die Resultate dieser Untersuchung, d. h. die Beschreibung und Gegenüberstellung der in den beiden Drogen gefundenen Bestandteile finden sich in dem ersten, dem Pharmakognostischen Teil dieser Arbeit. — Hierauf erfolgt in dem zweiten, dem Chemischen Teil, der Bericht über die stofflichen Eigenschaften der im Imperatoriarhizom gefundenen krystallisierten Substanzen.

Zunächst sei die über diesen Gegenstand erschienene Literatur, so weit es der Zusammenhang erfordert, angegeben. Nach den bisherigen Untersuchungen enthält die

Rhizoma Peucedani.

I. **Peucedanin.** Gefunden wurde der Stoff von Schlatter[1]). Nach mehreren diesbezüglichen Untersuchungen stellte E. Schmidt[2]) in einer gemeinschaftlich mit A. Jassoy und P. Haensel veröffentlichten Arbeit fest: Das Peucedanin bildet im reinsten Zustande farblose Prismen vom Schmelzpunkt 109°. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{15}H_{11}O_4 = C_{11}H_{11}O_3.OCH_3$. Durch Einwirkung von HCl zerfällt der Stoff in Methylalkohol und Oreoselon $= C_{14}H_{11}O_3.OH$. Peucedanin ist daher als der Methyläther des Oreoselons aufzufassen.

II. **Oxypeucedanin.** Dieser Begleitstoff wurde zuerst von Erdmann[3]) aufgefunden und zwar „wahrscheinlich in alten Rhizomen". Später fand Bothe[4]) denselben Körper, charakteristisch durch seine Schwerlöslichkeit in heißem Aether. Bothe stellt den Schmelzpunkt 140° fest, bestätigt das bevorzugte Vorkommen in alten Wurzelstöcken und zieht aus dieser Tatsache und dem größeren Sauerstoffgehalt des Körpers den Schluß, daß der Begleitstoff ein Oxydationsprodukt des Peucedanins sei. Aus diesem Grunde wird der neue Stoff Oxypeucedanin genannt.

Nachdem Hlasiwetz und Weidel[5]) die Einheitlichkeit des „Oxypeucedanins" überhaupt in Abrede gestellt, spricht

---

[1]) Liebig's Annalen **5**, 201 (1833).
[2]) Arch. d. Pharm. **236**, 662 (1898).
[3]) Journ. f. prakt. Chem. **16**, 42.
[4]) Journ. f. prakt. Chem. **46**, 371.
[5]) Liebig's Annalen **174**, 70 (1874).

sich E. Schmidt[1]) wieder für die Existenz dieses Stoffes aus, da er aus einem von der Firma Merck bezogenen Roh-Peucedanin einen Stoff isolierte, den er nach seinen Eigenschaften als das von Erdmann entdeckte Oxypeucedanin ansehen mußte.

Demgegenüber wurden folgende Stoffe gefunden in der

Rhizoma Imperatoriae.

I. **Ostruthin.** Zuerst wurde von Osann-Jena in diesem Rhizom ein krystallisierter Stoff gefunden, als Imperatorin bezeichnet und zur Untersuchung an Wackenroder[2]) gegeben. Sodann untersuchte Wagner[3]) das Imperatorin, behauptete, daß der krystallisierte Körper mit Peucedanin identisch sei und schuf durch das von ihm eingeführte Synonym Peucedanin = Imperatorin eine sehr unliebsame Verwirrung.

Welchen Stoff Osann bezw. Wackenroder und Wagner in Händen gehabt, läßt sich aus den unbestimmten Angaben der Autoren nicht mit Gewißheit entnehmen. Jedenfalls stellte bald Gorup-Besanez[4]) fest, daß Peucedanin mit Imperatorin nicht zu identifizieren sei. Besanez teilte nämlich mit, daß Peucedanin überhaupt nicht im Imperatoriarhizom enthalten, wohl aber ein krystallisierter Bestandteil, den er Ostruthin nannte, und der sich schon dadurch vom Peucedanin unterschied, daß er mit HCl nicht ein Spaltungs- sondern ein Additionsprodukt ergab. — Denselben Stoff, also das Ostruthin, fand A. Jassoy[5]). Die Analysen beider Autoren weichen etwas voneinander ab. Aber die eingehend beschriebenen Eigenschaften des Körpers lassen keinen Zweifel darüber, daß beide Autoren denselben, wohl charakterisierten Stoff in Händen gehabt haben. Uebereinstimmend also stellten Gorup-Besanez und Jassoy das Vorliegen von Ostruthin und die Abwesenheit von Peucedanin im Imperatoriarhizom fest.

II. **Oxypeucedanin.** Dieser Stoff war bereits als Bestandteil der (alten) Peucedanumrhizome genannt. In der Meisterwurz wurde er nur einmal und in minimaler Menge gefunden. Heut[6]) berichtet, daß Gorup-Besanez bei seiner

[1]) Arch. d. Pharm. **236**, 664 und 690 (1898).
[2]) Arch. d. Pharm. **37**, 341 (1831).
[3]) Journ. f. prakt. Chem. **62**, 275.
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **7**, 564 (1874); Liebig's Annalen **183**, 321 (1876).
[5]) Arch. d. Pharm. **228**, 544 (1890).
[6]) Liebig's Annalen **176**, 70 (1875).

oft wiederholten Darstellung des Ostruthins (er hat im ganzen 200 kg Rhizom behandelt) einmal als Nebenprodukt in ganz geringer Menge weiße, körnige Körper erhielt, die er ihm (Heut) zur Untersuchung übergab. Dieses Nebenprodukt schmolz bei 140°, war ungemein schwer löslich in Aether, kurz, es zeigte sich durchaus ähnlich dem von Erdmann im Peucedanumrhizom gefundenen, später von E. Schmidt im Roh-Peucedanin festgestellten Oxypeucedanin. — Da aber der Stoff nur einmal gefunden war und in so geringer Menge, daß ein chemischer Vergleich nicht möglich war, blieb die Frage noch offen, ob hier ein mit dem Oxypeucedanin des Peucedanumrhizoms wirklich identischer Körper vorlag.

III. **Osthin.** In den Berichten von E. Merck[1]), Darmstadt, wird als weiterer Bestandteil des Imperatoriarhizoms das „Osthin" angeführt, das nach den vorhandenen Angaben zwischen 199 und 200° schmilzt und ein Monoacetyl- und Diacetylprodukt ergeben soll. Wir konnten, wie gleich vorausgeschickt sei, trotz eingehender diesbezüglicher Untersuchung einen Stoff mit den bezeichneten Eigenschaften nicht finden und mußten deshalb bei den folgenden Ausführungen das „Osthin" unberücksichtigt lassen.

Nach diesen Angaben enthält die Rhizoma Peucedani:

I. Peucedanin.

II. Oxypeucedanin (in älteren Wurzeln vorzugsweise gefunden).

Die Rhizoma Imperatoria enthält:

I. Ostruthin.

II. Oxypeucedanin (nur einmal und in äußerst geringer Menge gefunden).

Soweit die zeitlich mehr zurückliegende Literatur. In neuerer Zeit hat der eine von uns (J. Herzog[2]) die Untersuchung der Rhizome von Imperatoria wieder aufgenommen und in dieser Droge durch ein abweichendes Extraktionsverfahren als weitaus überwiegenden Bestandteil (in einer Ausbeute von über 1%) das bisher nur in minimaler Menge aufgefundene Oxypeucedanin festgestellt.

Diese durch einmaligen Versuch erfolgte Feststellung stand im Gegensatz zu den bisherigen Angaben, ließ die Frage nach den Inhaltsstoffen beider Drogen noch ungeklärt erscheinen und machte daher eine erneute, eingehende Untersuchung der Rhizoma Imperatoriae und damit der Rhizoma Peucedani erforderlich.

[1]) E. Merck's Ber. über das Jahr 1895, S. 8.

[2]) Arch. d. Pharm. **246**, 414 (1908).

Durch diese Untersuchung sollte festgestellt werden, ob die beiden Rhizome tatsächlich gemeinsame Inhaltsstoffe besitzen. Zugleich konnten wir hoffen, die näheren Eigenschaften des Oxypeucedanins, das nunmehr in reichlicher Menge erhältlich war, kennen zu lernen.

I. Pharmakognostischer Teil.

Die Inhaltsstoffe der beiden Rhizome, über die wir hier berichten, haben wir lediglich durch eigene Bearbeitung der Drogen gewonnen. Die Selbstdarstellung der Ausgangsprodukte schien schon deshalb geboten, weil seitens der Fabrikanten nicht immer korrekt zwischen Rhizoma Peucedani und Rhizoma Imperatoriae unterschieden wird. So berichtet Popper[1], er habe einmal ein angebliches Peucedanin mit durchaus abweichenden Eigenschaften von einer namhaften Firma bezogen und auf Anfrage erfahren, daß die gelieferte Substanz aus Imperatoriarhizom hergestellt sei. — Ferner hielten wir es in diesem besonderen Falle für notwendig, daß vor der Verarbeitung der Drogen ihre Identität und Reinheit festgestellt werde. Diese Untersuchung hat Herr Privatdozent Dr. W. Lenz, Vorsteher der Nahrungsmittelchemischen Abteilung des hiesigen Pharmazeutischen Instituts, freundlichst übernommen und wird darüber in einer besonderen Mitteilung berichten.

A. Bearbeitung der Rhizoma Imperatoriae.

Als bestes Extraktionsmittel für dieses Rhizom erwies sich, wie schon früher[2]) mitgeteilt, das Benzol. Wir erschöpften deshalb 10 kg der Droge durch etwa 25 l siedenden Benzols, dampften den Auszug auf ungefähr 800 g ein und fügten 3 kg Petroleumäther hinzu, worauf sich sofort am Boden des Gefäßes eine dickflüssige, bald von Krystallen durchsetzte Masse abschied. Nachdem die überstehende, gelbgrüne Flüssigkeit klar geworden, wurde sie abgehoben und zur weiteren Bearbeitung beiseite gesetzt. — Sodann versetzten wir die dickflüssige Masse mit etwa dem gleichen Volumen Aether, wodurch die reichliche Abscheidung des schon bekannten

Körper I: Oxypeucedanin.

erfolgte. Nach zweitägigem Stehen wurde dieses Oxypeucedanin abgesaugt, zunächst aus heißem Aceton, dann aus Alkohol und

[1]) Monatsh. f. Chem. **19**, 268 (1898).
[2]) Arch. d. Pharm. **246**, 414 (1908).

schließlich aus siedendem Chloroform umkrystallisiert. Wir erhielten so den Körper I in einer Ausbeute von ca. 1,3% mit dem Schmelzpunkt 142—142,5°.

Die Mutterlauge des Oxypeucedanins wurde aufbewahrt, worauf nach etwa 5 Tagen eine weitere Krystallisation einsetzte. Nach Verlauf von ca. 14 Tagen saugten wir die neu entstandene Masse ab, krystallisierten sie wiederholt aus siedendem Benzol um, und stellten fest, daß hier ein bisher unbekannter, von dem Oxypeucedanin durchaus abweichender Körper vorlag. Dieser

Körper II: Ostruthol

genannt, schmolz bei 134—134,5°, gab mit Oxypeucedanin gemischt eine starke Schmelzpunktsdepression und zeigte schon dadurch selbständige Eigenschaften, daß er im Gegensatz zu den anderen Inhaltsstoffen der Rhizoma Imperatoriae nicht HCl anlagert. Die Ausbeute an Ostruthol beträgt ca. 0,3%.

Nunmehr schritten wir zur Untersuchung der Petroleumätherlösung, die — wie oben erwähnt — von der dickflüssigen, Körper I und II enthaltenden Masse abgegossen war. Wir fügten dieser Lösung nach dem von Gorup-Besanez[1]) und Jassoy[2]) für die Ostruthindarstellung angegebenen Verfahren so lange weitere Petroleumäthermengen hinzu, bis eine Trübung, bezw. Fällung eines harzigen Niederschlages nicht mehr stattfand, gossen sodann die klare Flüssigkeit in flache Schalen ab und ließen sie an der Luft verdunsten. Nach einiger Zeit schied sich aus der entstandenen dickflüssigen Masse ein Krystallbrei ab, der gesondert, auf Tontellern abgesaugt und dann wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Unsere Erwartung, in diesem dritten Inhaltsstoff der Meisterwurz das Ostruthin von Gorup-Besanez und Jassoy isoliert zu haben, fand keine Bestätigung. Der Körper wies nicht die bei Ostruthin vorhandene prachtvolle Fluoreszenz auf, krystallisierte auch abweichend, nämlich in langen, schönen, dem Phthalsäureanhydrid ähnlichen Nadeln vom Schmelzpunkt 83—84° und zeigte sich schon dadurch völlig verschieden von seinen Begleitstoffen, daß er als der einzige von ihnen bei der Bestimmung nach Zeisel eine Methoxylzahl ergab. Dieser

[1]) Liebig's Annalen **183**, 321 (1876).
[2]) Arch. d. Pharm. **228**, 546 (1890).

Körper III: Osthol

genannt, wurde in einer Ausbeute von etwa 0,1% gewonnen.

Die Mutterlaugen des letztgenannten Osthols wiesen eine starke Fluoreszenz auf, die auf das Vorhandensein des dadurch charakterisierten Ostruthins hinwiesen. Tatsächlich gelang es auch, durch oft wiederholte, fraktionierte Krystallisation das letzte noch in Lösung befindliche Osthol abzuscheiden, und darauf den

Körper IV: das Ostruthin

zu gewinnen. Freilich resultierte die Substanz auf diese Weise nur in äußerst geringer Ausbeute. In der zirka zwanzigfachen Menge aber, also in einer Ausbeute von etwa 2,5%, gewannen wir aus derselben Droge den Stoff, als wir das Rhizom nicht nach unserem Verfahren, sondern nach der von Gorup-Besanez und Jassoy empfohlenen Methode behandelten. — Es erscheint zunächst auffallend, daß die von uns gewählte Extraktion mittels siedenden Benzols, die zur Auffindung von drei neuen Körpern geführt hatte, gerade bei der Gewinnung des einzigen bisher sichergestellten Inhaltsstoffes versagte. Dieser Umstand scheint aber durch folgende Tatsachen erklärt: Gorup-Besanez schreibt ausdrücklich zur Ostruthindarstellung vor, daß die Droge mit Alkohol nur bei 50—60° digeriert werde, so zwar, daß der Weingeist nie ins Kochen gerate. Geschieht das nämlich, so gehen größere Mengen von Harz in Lösung, die das Auskrystallisieren von Ostruthin verhindern. — Wie sehr übrigens größere Harz- resp. Oelmengen die Ausscheidung des genannten Stoffes erschweren, geht auch daraus hervor, daß ältere, nicht mehr ölreiche Rhizome in glatter Weise das Ostruthin ergeben, während aus frischen, noch kräftig riechenden Wurzeln nur unter sorgsamster Innehaltung der Vorschrift die Gewinnung von Krystallen erzielt werden kann[1]). — In den schmierigen Rückständen des so gewonnenen Ostruthins scheidet sich übrigens noch regelmäßig Osthol ab, während Oxypeucedanin und Ostruthol durch diese Extraktion mittels Alkohol bei 60° überhaupt nicht in Lösung gehen und daher bei diesem Herstellungsverfahren ganz ausgeschaltet werden. — Will man also Ostruthin gewinnen, so muß man die Methode von Gorup-Besanez anwenden, und erhält dann zugleich als Nebenprodukt Osthol. Zur Herstellung der beiden anderen krystallisierten Inhaltsstoffe ist aber die von uns geschilderte Extraktionsmethode mittels Benzol erforderlich.

[1]) Vergleiche diesbezüglich: Arch. d. Pharm. 228, 545 (1890).

Die soeben beschriebene Behandlung der Rhizoma Imperatoriae haben wir zu wiederholten Malen vorgenommen. Im ganzen verarbeiteten wir etwa 50 kg Droge in Mengen von je 5 oder 10 kg, wobei wir jedesmal ein anderes Material verwendeten, teils frisch gegrabene, teils ältere, mehr abgelagerte Ware. In jedem Falle erhielten wir dieselben Stoffe in etwa der gleichen Ausbeute. Die oben gegebenen Daten bedeuten also Durchschnittszahlen für die Inhaltsstoffe der Rhizoma Imperatoriae.

Die Untersuchung der Meisterwurz erbrachte demnach als überraschendes Ergebnis die Feststellung von vier chemisch wohl charakterisierten Stoffen. Das Vorliegen dieser verschiedenen und zusammen in relativ großer Menge vorhandenen Substanzen erscheint insofern besonders bemerkenswert, als die Meisterwurz ehedem als wichtiges Universalmittel (daher der Name „Imperatoria") und als das „Remedium divinum Hoffmannii" gepriesen wurde. Es erscheint deshalb durchaus denkbar, daß hier medizinisch wirksame Stoffe vorliegen, die früher der Droge den jetzt in Vergessenheit geratenen Ruf verschafften. Wir beabsichtigen aus diesem Grunde größere Mengen der krystallisierten Bestandteile herzustellen und auf ihre arzneiliche Wirkung untersuchen zu lassen.

B. Bearbeitung der Rhizoma Peucedani.

Auch für diese Droge bewährt sich auf das beste die Extraktionsmethode mittels Benzol. Wir erschöpften zunächst 1 kg junges, etwa zweijähriges Rhizom mit 5 kg siedendem Benzol und dampften den Auszug auf etwa 200 g ein. Nach Zusatz von 1 l Petroleumäther bildete sich wieder am Boden des Gefäßes eine schmierige Masse, über der die trübe Petroleumätherlösung stand. Als letztere nach kurzer Zeit abgegossen wurde, schied sich in reichlicher Menge und in bereits recht reinem Zustande (in schönen Krystallen) der Hauptstoff des Rhizoms, der

Körper I: Peucedanin

ab. Weitere Mengen dieser Substanz erhielten wir durch Auskochen der schmierigen Masse mit neuen Mengen Petroleumäther und Abdampfen dieser Lösungen, so daß wir im ganzen das Peucedanin in einer Ausbeute von etwa 2% gewannen. Identifiziert wurde der Stoff durch den Schmelzpunkt und seine Spaltbarkeit in Oreoselon und Methylalkohol.

(Fortsetzung folgt.)

Chemische Fabrik auf Actien

(vorm. E. Schering)

Berlin N., Müllerstr. 170/171.

Schering's medizinische Spezialpräparate:

Antistreptokokkenserum Dr. Aronson	Diphtherieserum (500- u. 1000-fach)	Phenokoll
Argentamin	Empyroform	Piperazin
Adorin	Euphthalmin	Salokoll
Beta-Eucain hydrochl. u. lactic.	Exodin	Sublamin
Celloidin	Formalin	Tonol (Glyzerophosphate)
Chinotropin	Formalinpastillen	Trikresol
Chloralamid	Glutol	Urotropin
	Laevulose	Neu-Urotropin
	Medinal	Valisan

Ferner empfehlen wir unsere

sonstigen pharmazeutischen Präparate

in bekannter zuverlässiger Reinheit, insbesondere:

Aether puriss. pro narcosi Ph. G. IV

Borsäure in Kryst., Pulver und Schuppen, Borax, Brechweinstein, Brompräparate, Borneol, Bornylacetat

Calcium carbonic. praecip. (extra leicht)

Chloral-Chloroform, Chloralhydrat „Liebreich", Cocain

Gallussäure, Glyzerin in allen Konzentrationen

Jod, Jodoform, Jodkalium Jodnatrium, Isoborneol Isobornylacetat

Kampfer synthet., chem. rein, Karbolsäure, Kaliumpermanganat

Milchsäure

Paraldehyd, Phenylum salicylic., Ph. G. IV (Salol)

Salizylsäure, Salizylsaures Natron, Salizylsäure-Streupulver

Tannin

Wismut-Präparate

sowie unsere

photographischen Chemikalien

in anerkannt vorzüglicher Reinheit, insbesondere die photographischen Entwickler **Adurol, Citol, Satrapol, Glycin, Hydrochinon, Pyrogallol**, ferner **Schering's Tonfixiersalz und saures Fixiersalz, Anthion** (Fixiersalz-Zerstörer).

Handelsgesellschaft Deutscher Apotheker

m. b. H.

Berlin NW. 87, Dortmunderstr. 11/12

Cöln — Dresden — München

empfiehlt den Herren Apothekenbesitzern folgende **unter eigener Kontrolle** stehende

Medizinal-Weine und Cognacs:

Ungarwein, Sherry, Portwein, Malaga, Bordeaux-, Rhein- und Moselweine, deutsche und französische Cognacs und Schaumweine.

Außer diesen genannten können sämtliche anderen Weine und Spirituosen von der **Handelsgesellschaft** bezogen werden, man verlange ausführliche Preisliste.

Die Lieferung erfolgt für Groß-Berlin frei Haus, nach außerhalb frei Bahnhof Berlin.

Den Mitgliedern der Handelsgesellschaft werden alle gefl. Weineinkäufe bei der Gewinnverteilung in Anrechnung gebracht, weshalb wir bitten, auch den Bedarf in Weinen für den Privatgebrauch bei der Handelsgesellschaft zu decken.

ICHTHYOL.

Der Erfolg des von uns hergestellten speziellen Schwefelpräparats hat viele sogenannte Ersatzmittel hervorgerufen, welche **nicht identisch mit unserem Präparat sind** und welche obendrein unter sich verschieden sind, wofür wir in jedem einzelnen Falle den Beweis antreten können. Da diese angeblichen Ersatzpräparate anscheinend unter Mißbrauch unserer Markenrechte auch manchmal fälschlicherweise mit

Ichthyol

oder

Ammonium sulfo-ichthyolicum

gekennzeichnet werden, trotzdem unter dieser Kennzeichnung nur unser spezielles Erzeugnis, welches einzig und allein allen klinischen Versuchen zugrunde gelegen hat, verstanden wird, so bitten wir um gütige Mitteilung zwecks gerichtlicher Verfolgung, wenn irgendwo tatsächlich solche Unterschiebungen stattfinden.

Ichthyol-Gesellschaft
Cordes, Hermanni & Co.
HAMBURG.

Druck von Denter & Nicolas, Berlin C., Neue Friedrichstrasse 43.

ARCHIV

DER

PHARMAZIE

herausgegeben

vom

Deutschen Apotheker-Verein

unter Redaktion von

E. Schmidt und **H. Beckurts.**

Band 247. Heft 8.

BERLIN.
Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.
1909.

Ausgegeben den 31. Dezember 1909.

INHALT.

Seite

J. Herzog und **D. Krohn,** Ueber die Inhaltsstoffe der Rhizoma Imperatoriae (Schluß) 561

H. Thoms, Ueber Maticoblätter und Maticoöle 591

J. Troeger und **H. Bremer,** Ueber einige aus arylsulfonierten Acetonitrilen und aromatischen Aldehyden gebildete Kondensationsprodukte 613

J. Troeger und **E. Lux,** Ueber die Beweglichkeit der Wasserstoffatome der Methylengruppe von Verbindungen der allgemeinen Formeln: RSO_2CH_2CN, $RSO_2CH_2CONH_2$, $RSO_2CH_2COOC_2H_5$ 618

Eingegangene Beiträge.

H. Matthes und **W. Heintz,** Ueber die unverseifbaren Bestandteile des Japantalgs.

J. Troeger und **A. Westerkamp,** Beiträge zur Kenntnis der Azo-arylhydracinsulfosäuren.

A. Prochnow, Bestimmung von Xanthinbasen in Kakao und Schokolade.

Derselbe, Zur Bestimmung des Fettgehaltes in Kakao und Schokolade.

J. Troeger und **O. Müller,** Beiträge zur Kenntnis der Angosturaalkaloide.

A. Voß und **J. Gadamer,** Ueber Isomerien bei den vom Tetrahydroberberin abgeleiteten Ammoniumverbindungen.

O. Tunmann, Untersuchungen über die Sekretbehälter (Drüsen) einiger Myrtaceen, speziell über ihren Entleerungsapparat.

A. Heiduschka und **E. Scheller,** Zur Kenntnis des Retens.

(Geschlossen den 24. XII. 1909.)

Sapolentum Hydrarg. Görner

zur **farblosen** Quecksilber-Schmierkur

ist in Gelatinekapseln dispensierte 33⅓% Quecksilbersalbe, löst sich in Wasser

Preis für 1 Schachtel mit je 10 Kapseln: à 3 gr. = 1.50, à 4 gr. = 1.75, à 5 gr. = 2 M., wie ungt. ciner. in Papier.

Zu beziehen durch alle Großhandlungen oder direkt von

Görner, Hofapotheker
Berlin W., Ansbacherstr. 8.

Die geehrten Leser werden gebeten, bei Bestellungen auf die Anzeigen unserer Zeitschrift Bezug nehmen zu wollen.

Den schmierigen Rückstand, der an Petroleumäther weitere Mengen Peucedanin nicht mehr abgab, behandelten wir mit siedendem Aether und erhielten so den

Körper II: das Oxypeucedanin

Erdmann's mit dem richtigen Schmelzpunkt und in der Ausbeute von etwa 0,3%. — Dieses aus dem Peucedanumrhizom gewonnene Oxypeucedanin mischten wir mit dem aus der Meisterwurz erhaltenen und nahmen eine Schmelzpunktsbestimmung vor, die keine Depression ergab. Sodann stellten wir aus beiden Produkten das später im Chemischen Teil geschilderte HCl-Additionsprodukt (Schmp. 155—157°) her und erhitzten wiederum das Gemisch, das unverändert bei 155—157° schmolz. Damit war endgültig die Identität der beiden Produkte und die vom biologischen Standpunkt interessante Tatsache festgestellt, daß die beiden, derselben Gattung entstammenden Drogen (Rhizoma Imperatoriae und Rhizoma Peucedani) neben abweichenden Inhaltsstoffen auch als gemeinsamen Bestandteil das Oxypeucedanin enthalten, freilich in sehr ungleichen Verhältnissen.

Es erübrigte sich noch, eine Untersuchung von altem Peucedanumrhizom vorzunehmen. Denn die Feststellung schien von Wichtigkeit, ob tatsächlich — wie behauptet wird — in vieljähriger Wurzel ein größerer Gehalt an Oxypeucedanin nachzuweisen, und somit eventuell die allmähliche Bildung des Oxypeucedanins aus dem Peucedanin mittels Oxydation anzunehmen ist.

Durch besondere Liebenswürdigkeit erhielten wir aus dem hiesigen Botanischen Garten mehrere Exemplare von alten Rhizomen, die getrocknet und wieder genau nach dem soeben geschilderten Verfahren extrahiert wurden. Tatsächlich erhielten wir aus dieser Droge über 0,5% Oxypeucedanin, also mehr als die anderthalbfache Menge derjenigen Ausbeute, die wir aus jungen Rhizomen gewonnen hatten. Trotzdem erscheint ein Uebergang des Peucedanins in Oxypeucedanin aus folgenden Gründen nicht glaubwürdig.

I. In der vieljährigen Wurzel zeigte sich nicht nur ein Mehrgehalt von Oxypeucedanin, sondern auch ein solcher von Peucedanin (etwa 2,5%). Die Vermehrung des Oxypeucedanins konnte daher kaum auf Kosten des Peucedanins stattgefunden haben. Es ist

JAN 31 1910

vielmehr dadurch konstatiert, daß in alten Wurzeln eben größere Mengen von beiden Stoffen vorhanden sind.

II. Bei Annahme des Oxydationsvorganges scheint es befremdend, daß derselbe Stoff, der im alten Peucedanumrhizom erst allmählich aus Peucedanin entstehen soll, fertig gebildet vorkommt in der jungen (und alten) Meisterwurz, die überhaupt kein Peucedanin besitzt. Wäre die genetische Beziehung zwischen den beiden Stoffen wirklich vorhanden, so müßte wohl auch im jungen Imperatoriarhizom das primäre Produkt, das Peucedanin, gefunden werden.

III. Vor allem hat die später geschilderte chemische Untersuchung keine Begründung für die Annahme solcher Beziehungen gegeben. Wohl besteht eine gewisse allgemeine Uebereinstimmung im chemischen Charakter. Das Oxypeucedanin ist eine schwache Säure, ebenso das Oreoselon, dessen Komplex dem Peucedanin zugrunde liegt. Doch darüber hinaus ist ein Zusammenhang bisher nicht konstatiert worden. — Auffallend ist es, daß die Formeln des Oreoselons und des Oxypeucedanins fast übereinstimmen: Das Oreoselon ist nach E. Schmidt als $C_{14}H_{12}O_4$ zu betrachten, das Oxypeucedanin gemäß unserer Untersuchung als $C_{13}H_{12}O_4$. Doch erscheint diese Uebereinstimmung bei Betrachtung der Derivate etc. nur als eine zufällige, einem inneren Zusammenhange nicht entsprechende. — In keinem Falle aber kann, wie angenommen wird, der eine Körper aus dem anderen durch einfachen Zutritt von O resp. darauf folgende Abspaltung von H_2O entstanden sein. Denn das Peucedanin besitzt eine Methoxylgruppe, das Oxypeucedanin nicht. Eine etwaige Oxydation müßte daher mindestens auch den Verband der Kohlenstoffatome verändert haben.

Trotzdem also im älteren Peucedanumrhizom ein größerer Gehalt an Oxypeucedanin nachgewiesen, erscheint die Entstehung dieses Stoffes mittels Oxydation aus dem Peucedanin durch nichts bewiesen und unglaubwürdig.

Zur Nomenklatur der von uns bearbeiteten Stoffe sei noch folgendes bemerkt: Durch die Arbeiten von Gorup-Besanez, Jassoy und auch durch unsere Untersuchungen ist erwiesen, daß Peucedanin, der Hauptstoff des Peucedanumrhizoms in der Rhizoma Imperatoriae nicht vorkommt, daß daher die Bezeichnung Wagner's „Peucedanin=Imperatorin" durchaus falsch ist. Da diese Nomenklatur nur Irrungen über die Herkunft des Peucedanins und Verwechselungen zwischen den in beiden Rhizomen vor-

handenen Substanzen herbeiführt, ist der Name „Imperatorin" am besten vollständig auszumerzen. — Daß ferner die Bezeichnung des Oxypeucedanins als eines oxydierten Peucedanins vorläufig einer inneren Berechtigung entbehrt, ist vorher dargelegt. Da aber der Name in der Literatur bereits eingebürgert ist, wird er wohl am besten beibehalten.

Nach diesen Gesichtspunkten bezeichnet, enthalten die beiden Rhizome folgende Stoffe:

Die Rhizoma Imperatoriae.

I. Oxypeucedanin . . .	F. P. 142—142,5°.	Ausbeute ca. 1,3%
II. Ostruthol	F. P. 134—134,5°,	Ausbeute ca. 0,3%
III. Osthol	F. P. 83— 84°,	Ausbeute ca. 0,1%
IV. Ostruthin	F. P. 117—119°,	Ausbeute ca. 0,5%

Die Rhizoma Peucedani.

(Die Werte in Klammern bezeichnen den Gehalt in vieljährigen Rhizomen.)

I. Peucedanin. . . .	F. P. 109°,	Ausbeute ca. 2% (2,5%)
II. Oxypeucedanin . .	F. P. 142—142,5°,	Ausbeute ca. 0,3% (0,5%)

Chemischer Teil.

I. Oxypeucedanin.

Die über das Oxypeucedanin vorhandenen Angaben sind, da der Stoff bisher nur in geringen Mengen erhältlich war, sehr dürftige: Hervorgehoben wird stets die Unlöslichkeit in kaltem, die äußerst geringe Löslichkeit in siedendem Aether. Der Schmelzpunkt wird bei 140° gefunden, bezw. bei 141°. — Durch die Elementaranalysen wurden festgestellt:

Von Jassoy:	Von Haensel:
C 67,78	67,88%
H 4,84	4,87%

Daraus leiten die Autoren[1]) mit Vorbehalt die Formel $C_{30}H_{26}O_9$ ab.

Unsere Untersuchung bestätigte die schwere Löslichkeit des Oxypeucedanins in siedendem Aether. Leichter löst sich der Körper in siedendem Alkohol und Benzol, noch reichlicher in heißem Chloroform und Aceton. — Nach mehrfacher Behandlung mit siedendem Chloroform zeigten die rein weißen Krystalle einen

[1]) Arch. d. Pharm. **236**, 692 (1898).

etwas höheren Schmelzpunkt, nämlich 142—142,5°. — Eine Methoxyl- bezw. Aethoxylbestimmung nach Zeisel ergab ein negatives Resultat. Ebenso drehte die Lösung des Stoffes nicht die Ebene des polarisierten Lichtes. — Bei der Elementaranalyse erhielten wir Zahlen, die gegenüber den oben mitgeteilten ein halbes Prozent weniger an Kohlenstoff zeigen:

1. 0,1469 g Substanz gaben 0,3621 g CO_2 und 0,0656 g H_2O.
2. 0,0957 g Substanz gaben 0,2360 g CO_2 und 0,0428 g H_2O.
3. 0,1444 g Substanz gaben 0,3569 g CO_2 und 0,0657 g H_2O.

Gefunden:

	1.	2.	3.
C	67,22	67,26	67,41%
H	4,99	5,00	5,09%

Dieses Resultat führte uns zu der Formel $C_{13}H_{12}O_4$.

Berechnet:

C 67,21%
H 5,21%

Ermittelung des Molekulargewichtes des Oxypeucedanins.

Die Ermittelung fand im Beckmann'schen Apparat durch die Bestimmung der Siedepunktserhöhung mit Eisessig als Lösungsmittel statt:

K = 25,3.

Versuch	Gewicht der Substanz	Gewicht des Lösungsmittels	Siedepunkts-Erhöhung	Gefundenes Molekulargewicht
1	0,3859 g	12,816 g	0,327	232,96
2	0,7387 g	12,816 g	0,610	239,06
3	1,0659 g	12,816 g	0,875	240,48

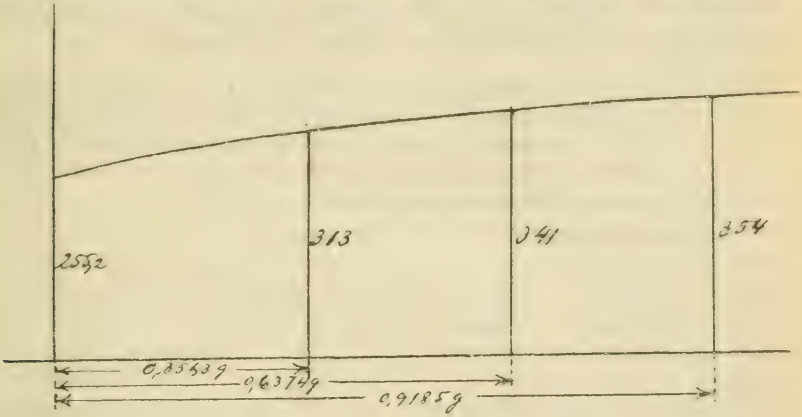
Berechnet für die Formel $C_{13}H_{12}O_4$ . . . . . 232.
Gefunden im Durchschnitt der 3 Bestimmungen 237,5.

Da, wie später auseinandergesetzt wird, gerade der Molekulargewichtsbestimmung bei der Feststellung der Oxypeucedanin-Formel besonderer Wert beigemessen werden muß, wurde noch eine Bestimmung mit Benzol als Lösungsmittel vorgenommen:

K = 26,1.

Versuch	Gewicht der Substanz	Gewicht des Lösungsmittels	Siedepunkts-Erhöhung	Gefundenes Molekulargewicht
1	0,3563 g	13,54 g	0,219	313
2	0,6374 g	13,54 g	0,360	341
3	0,9185 g	13,54 g	0,501	354

Benzol wirkt bekanntlich auf hydroxylhaltige Substanzen und solche, die durch Desmotropie leicht in hydroxylhaltige übergehen (ein solcher Fall liegt hier offenbar vor), assoziierend. Es war deshalb von vornherein anzunehmen, daß bei dieser Bestimmung eine höhere, bei zunehmender Konzentration stetig steigende Molekulargewichts-Angabe erfolgen würde. Wie erwartet, resultierten tatsächlich steigende Werte. Doch erhielten wir durch Vereinigung der Resultate in einer Kurve und Extrapolation der erhaltenen Werte auch hier ein genügend zustimmendes Resultat:



Berechnet für die Formel $C_{13}H_{12}O_4$ 232.
Gefunden durch Extrapolation . . 255,2.

Behandlung des Oxypeucedanins mit Chlorwasserstoffsäure.

Die bisher bekannten Inhaltsstoffe der Meisterwurz bezw. der Rhizoma Peucedani zeigen ein charakteristisches Verhalten gegenüber der Behandlung mit Salzsäure: Peucedanin wird dabei (und zwar bemerkenswert leicht) gespalten in Oreoselon und Methylalkohol, während Ostruthin bei gleicher Behandlung ein Additionsprodukt mit Chlorwasserstoffsäure bildet. Es wurde deshalb ein entsprechender Versuch auch mit Oxypeucedanin vorgenommen und dabei festgestellt, daß dieser Stoff, ganz wie sein Begleitkörper Ostruthin, die Salzsäure anlagert. Das Oxypeucedanin nimmt mit solcher Leichtigkeit HCl auf, daß, wenn zu dem in Alkohol gelösten Stoff 25%ige wässerige Salzsäure zugesetzt wird, bereits nach kurzer Zeit durch Zusatz von Wasser das schön krystallisierte, chlorhaltige Produkt gefällt werden kann. — In besserer Ausbeute und in reinerem Zustande erhält man aber das Derivat auf folgende

Weise: Das Oxypeucedanin wird in einer derart reichlichen Menge Alkohol gelöst, daß auch beim Abkühlen der Stoff nicht so leicht auskrystallisieren kann. Sodann wird die alkoholische Lösung in Eiswasser gebracht, mit gasförmiger HCl gesättigt und hierauf allmählich mit viel Wasser versetzt. Der entstandene Krystallbrei, mehrfach aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, gibt sodann schöne, weiße Krystalle von Schmelzpunkt 155,5—157°, die leicht löslich sind in kaltem Alkohol, in Aether, in heißem Benzol und Toluol, schwer löslich in Petroleumäther. — Die Elementaranalysen entsprachen insofern nicht den Erwartungen, als sie einen Fehlbetrag für Cl, ein entsprechendes Mehr für C ergaben:

1. 0,1219 g Substanz gaben 0,2686 g CO_2 und 0,0511 g H_2O.
2. 0,1283 g Substanz gaben 0,2842 g CO_2 und 0,0553 g H_2O.
3. 0,1052 g Substanz gaben 0,2328 g CO_2 und 0,0456 g H_2O.
4. 0,2000 g Substanz gaben 0,0805 g AgCl.
5. 0,1954 g Substanz gaben 0,0773 g AgCl.

Berechnet für $C_{13}H_{13}O_4Cl$:		Gefunden:				
		1.	2.	3.	4.	5.
C	58,09	60,10	60,41	60,35%	—	—
H	4,88	4,69	4,82	4,85%	—	—
Cl	13,20	—	—	—	9,95	9,78%

Dieses Resultat legte den Schluß nahe, daß die chlorhaltige Substanz entweder die Salzsäure nicht vollständig aufgenommen oder beim Trocknen (Erhitzen) wieder zum Teil abgegeben habe. Es wurde deshalb das erhaltene Produkt nochmals in alkoholischer Lösung mit HCl gesättigt und nach erfolgtem Ausfällen durch Wasser und Umkrystallisieren nur durch Lagerung im Exsikkator getrocknet. Aber die Resultate der Elementaranalyse blieben dieselben.

Dieses Ergebnis läßt sich nach zwei Richtungen deuten: Zunächst sei bemerkt, daß die oben angegebenen Analysenzahlen des Oxypeucedanins auch vollständig für die weit größere Formel $C_{36}H_{32}O_{11}$ zutreffen:

Berechnet für $C_{36}H_{32}O_{11}$:	Im Durchschnitt gefunden bei Verbrennung des Oxypeucedanins:
C 67,47	67,30%
H 5,03	5,03%

Ein Dichlorwasserstoffadditionsprodukt des Körpers $C_{36}H_{32}O_{11}$ würde ebenfalls den Analysenwerten unseres chlorhaltigen Körpers entsprechen:

Berechnet für $C_{36}H_{34}O_{11}Cl_2$:		Gefunden im Durchschnitt:
C	60,57	60,29%
H	4,80	4,79%
Cl	9,94	9,87%

Aber trotz der vollen Uebereinstimmung dieser Daten mußten wir für das Oxypeucedanin die zuerst angegebene Formel $C_{12}H_{12}O_4$ annehmen. Denn das Molekulargewicht eines Körpers $C_{36}H_{32}O_{11}$ würde 640 betragen, während wir nur 237,5 fanden.

Ebenso stehen die später beschriebenen Derivate des Oxypeucedanins in Beziehung zu der kleineren Formel.

Als zweite Deutung für die unbefriedigenden Analysenwerte bleibt deshalb nur die Erklärung übrig, daß das HCl-Additionsprodukt des Oxypeucedanins unbeständig ist. Diese Unbeständigkeit hätte schon deshalb nichts Befremdendes, weil nach Jassoy[1]) auch das Ostruthin mit HCl eine sehr labile Verbindung bildet. Jassoy hat unter den größten Vorsichtsmaßregeln das Präparat bereitet, indem er in die sorgfältig gekühlte Ostruthinlösung ebenso gekühltes gasförmiges HCl leitete, das entstandene Produkt dann nacheinander mit Alkohol, Aether wusch und so trocknete. Wohl erhielt Jassoy auf diese Weise steigende Chlorzahlen, die aber auch bei dem zuletzt bereiteten Präparate um 1% hinter dem berechneten Werte zurückstanden. — Wir konnten diese Vorsichtsmaßregeln nicht anwenden, weil einerseits das Oxypeucedanin viel schwerer in Alkohol löslich ist, sich also die Lösung nicht so weit (ohne Auskrystallisieren) abkühlen läßt, weil andererseits das HCl-Derivat leicht löslich in Alkohol ist, demnach durch Nachspülen von Alkohol, Aether nicht vom Wasser befreit werden kann. Daß aber auch unser Produkt beim Trocknen in jedem Falle Salzsäure abspaltet, stellten wir fest, indem wir zu der feuchten Substanz im Exsikkator einen Streifen blaues Lackmuspapier legten, der am folgenden Tage gerötet war.

Wir führen deshalb das HCl-Additionsprodukt nur als Charakteristikum des Oxypeucedanins, nicht zur Stütze unserer Formel an.

Mit derselben Leichtigkeit, mit der die Salzsäure sich anlagert, wird sie auch wieder abgespalten. Löst man das HCl-Produkt in alkoholischem Ammoniak und erhitzt die Lösung innerhalb einer Druckflasche eine halbe Stunde in siedendem Wasser, so erhält man auf Zusatz von Wasser fast ohne Verlust das Oxypeucedanin wieder zurück.

---

[1]) Arch. d. Pharm. 228, 555 (1890).

Behandlung des Oxypeucedanins mit Bromwasserstoffsäure.

Wie mit Chlorwasserstoffsäure, so reagiert auch Oxypeucedanin leicht mit Bromwasserstoff. Bei der ersten Darstellung versetzten wir die alkoholische Lösung mit 40% Säure und leiteten bei einem weiteren Versuche gasförmige HBr bis zur Sättigung durch die Lösung. In jedem Falle erhielten wir gelblich bleibende Krystalle, die selbst durch öfteres Umkrystallisieren nicht rein weiß zu erhalten waren. Der Schmelzpunkt war unklar: Ein Sickern tritt bereits bei 126°, das Schmelzen zwischen 133 und 136° ein. Die Elementaranalyse ergab wiederum ein Mehr für C, einen Fehlbetrag für Br.

1. 0,1015 g Substanz gaben 0,2042 g CO_2 und 0,0384 g H_2O.
2. 0,1841 g Substanz gaben 0,0892 g AgBr.

Berechnet für $C_{13}H_{13}O_4Br$:		Gefunden:
C	49,83	54,87%
H	4.18	4,23%
Br	25,54	20,62%

Behandlung des Oxypeucedanins mit Jodwasserstoffsäure.

Nachdem wir die alkoholische, abgekühlte Lösung des Oxypeucedanins mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure versetzt, erhielten wir durch Fällung mit Wasser und Umkrystallisieren der braun gefärbten Masse aus Essigäther rein weiße Krystalle, die sich aber schon beim Trocknen im Exsikkator wieder braun färbten. Diese Erscheinung spricht, wie für die Unbeständigkeit des HJ-Produktes, wohl auch für die leichte Zersetzlichkeit der Halogenderivate überhaupt.

Behandlung des Oxypeucedanins mit 10%iger Schwefelsäure.

Wir bemerkten, daß Oxypeucedanin, mit nicht zu verdünnter Schwefelsäure gekocht, teilweise aufgelöst wurde, worauf nach dem Abfiltrieren des verharzten Rückstandes in der abgekühlten Lösung sich schöne weiße Krystalle von offenbar neuer Form abschieden. Nach vielen Versuchen, durch richtig gewählte Konzentration der Säure die Zersetzung möglichst hintanzuhalten, kamen wir zu folgendem Verfahren: In 700 ccm siedender 10%iger Schwefelsäure wurden 2 g zerriebenes Oxypeucedanin unter allmählichem Hinzugeben gelöst, indem wir den Kolben anhaltend schüttelten und sorgfältig darauf achteten, daß die Substanz nicht, auf dem Boden liegend, überhitzt und verkohlt wurde. Die Lösung filtrierten wir heiß, worauf sich bald eine krystallinische Masse ausschied, die nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol in einer Ausbeute von 75% schneeweiße, feine, lange Nadeln ergab.

Die Elementaranalyse dieses Produktes lieferte die gleichen Werte wie das Oxypeucedanin selbst.

1. 0,1353 g Substanz gaben 0,3329 g CO_2 und 0,0598 g H_2O.
2. 0,1406 g Substanz gaben 0,3465 g CO_2 und 0,0628 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_4$:	Gefunden: 1.	2.
C 67,21	67,10	67,21%
H 5,21	4,94	5,00%

Auch der Schmelzpunkt von 144—145,5° unterschied sich nicht allzusehr von dem des Oxypeucedanins. Aber das Gemisch beider Körper zeigte eine bedeutende Depression, denn es sickerte schon bei 115° und schmolz zwischen 120 und 140°. — Ebenso zeigte das neue Produkt gänzlich abweichende Lösungsverhältnisse, so daß es z. B. in viel siedendem Wasser gelöst und daraus umkrystallisiert werden konnte. — Schließlich und vor allem reagierte das Umwandlungsprodukt nicht mehr mit HCl, gab also nicht das charakteristische Halogen-Additionsderivat.

Somit war festgestellt, daß nicht zu verdünnte Schwefelsäure das Oxypeucedanin in ein Isomerieprodukt umwandelt, eine Tatsache, die durch spätere Befunde ihre Ergänzung fand.

Hydratationsprodukt des Oxypeucedanins.

Die Halogen-Anlagerungsprodukte des Oxypeucedanins charakterisieren entweder den Stoff als eine Oxoniumbase oder sprechen für das Vorhandensein einer durch Halogen oder auch Wasser auflösbaren Bindung. Auf letztere Tatsache weist auch der Uebergang des Oxypeucedanins in das Isomerieprodukt hin. Denn es ist bekannt, daß bei gewissen Terpenen heiße, nicht zu verdünnte Schwefelsäure dann häufig isomerisierend wirkt, wenn sie zunächst Wasser anlagert, darauf aber das H_2O unter Umlagerung wieder abspaltet. In diesem Sinne berichtet Wallach[1]) in seiner Arbeit: Ueber Bindungsauflösung unter Wasseraddition bei Terpenverbindungen: „Hochprozentige Säuren und Erwärmen wurden (zur Erzielung von Hydratationsprodukten) vermieden, da unter diesen Verhältnissen die Schwefelsäure bekanntlich auch Wasser abspaltend wirkt und daher einerseits die Reaktion rückläufig werden, andererseits sie das Eintreten von Isomeriesationen erleichtern kann."

[1]) Liebig's Annalen **360**, 83 (1908).

Aus diesen Erwägungen heraus wurde der Versuch unternommen, das bei der Behandlung mit Schwefelsäure eventuell primär entstandene Produkt zu erhalten, d. h. Wasser an das Oxypeucedanin anzulagern: Wallach hat, um eine vollkommene Hydratation unter gleichzeitiger Vermeidung der Wiederabspaltung von Wasser zu bewirken, 3—5%ige Schwefelsäure gewählt und die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführt. Dieses Verfahren konnten wir nicht anwenden, da das sehr widerstandsfähige Oxypeucedanin in der Kälte mit verdünnter SO_4H_2 nicht reagiert. Wir versuchten deshalb zunächst nur durch Wasser bei höherer Temperatur die Hydratation zu bewirken. Zu diesem Zwecke erhitzten wir in einer Druckflasche 0,5 g der Substanz mit 100 g H_2O auf 150°. Das Oxypeucedanin löste sich auch unter Gelbfärbung auf; aus der erkalteten Lösung krystallisierte aber zunächst unverändertes Oxypeucedanin, dann erst ein neuer Körper in langen Nadeln heraus. Das sonst in siedendem Wasser unveränderliche Oxypeucedanin hatte sich also in der Lösung des neuen Stoffes aufgelöst. — Da wir das Gemisch der beiden Substanzen nicht gut trennen konnten, versuchten wir nunmehr die Hydratation durch 1%ige SO_4H_2 in der Hitze zu bewirken. Wiederum löste sich das Oxypeucedanin allmählich fast vollständig in der siedenden Flüssigkeit, worauf sich nach dem Filtrieren und Erkalten schöne lange Nadeln ausschieden.

Die Analyse ergab folgende Werte:

1. 0,1460 g Substanz gaben 0,3772 g CO_2 und 0,0739 g H_2O.
2. 0,1293 g Substanz gaben 0,2999 g CO_2 und 0,0569 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_4 + H_2O$:		Gefunden: 1.	2.
C	62,37	63,15	63,26%
H	5,64	5,08	4,92%

Diese Zahlen treffen nur annähernd auf ein Hydratationsprodukt des Körpers $C_{13}H_{12}O_4$ zu. Der Fehlbetrag bei H und O, das Mehr bei C sprechen dafür, daß ein kleiner Teil des hydratisierten Produktes wieder unter Wasserabspaltung eine Umlagerung erfahren hatte.

Deshalb wählten wir schließlich zur Bildung des Hydratationsproduktes ein milder wirkendes Mittel, nämlich 1%ige Oxalsäure, die ein Produkt lieferte, dessen Analysenwerte wenigstens innerhalb der Fehlergrenzen liegen. Das Verfahren war folgendes: 100 ccm 1%ige Oxalsäurelösung wurden auf freier Flamme zum Sieden erhitzt und unter Umschütteln allmählich 3 g Oxypeucedanin hinzugegeben. Nachdem der Stoff sich unter Gelbfärbung vollständig

aufgelöst, filtrierten wir die Flüssigkeiten ab, worauf sich, am besten unter Reiben mit einem Glasstabe, alsbald gut ausgebildete lange Nadeln ausschieden. Diese trockneten wir an der Luft auf einem Tonteller, krystallisierten sie zweimal aus siedendem Essigäther um und erhielten in einer Ausbeute von etwa 80% schöne, wohlausgebildete Krystalle vom Schmelzpunkt 132—133°. Die Farbe blieb trotz wiederholten Umkrystallisierens aus Toluol, Benzol eine gleichbleibend gelbliche und zeigte somit, daß sie wohl nicht von Verunreinigungen herrührt, sondern dem Stoff eigen ist. Das Produkt löst sich auch in heißem Wasser und läßt sich daraus umkrystallisieren.

0,1552 g Substanz gaben 0,3570 g CO_2 und 0,0746 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{14}O_5$:	Gefunden:
C 62,37	62,73%
H 5,64	5,38%

Zur Feststellung, ob das so gewonnene Hydratationsprodukt noch HCl anlagert, lösten wir es in heißem $C_2H_5.OH$ und setzten 38% Chlorwasserstoffsäure hinzu. Nach Zusatz von Wasser bildeten sich alsbald Krystalle, die sich nach dem Umkrystallisieren durch Schmelzpunkt etc. identisch erwiesen mit dem früher erhaltenen Isomerieprodukt des Oxypeucedanins. Demnach hatte HCl das angelagerte Wasser wieder abgespalten und zugleich die Umlagerung bewirkt. Durch diesen Befund erscheint das Hydratationsprodukt tatsächlich als das Zwischenprodukt, das bei der im vorigen Abschnitt geschilderten Behandlung des Oxypeucedanins mit heißer 10%iger Schwefelsäure intermediär gebildet war.

Wie leicht übrigens die Hydratation des Oxypeucedanins vor sich geht, lehrte folgende Erfahrung: Im hiesigen Laboratorium findet von anderer Seite die Untersuchung des ätherischen Oeles der Meisterwurz statt. Zu diesem Zwecke wird das Rhizom mit gespannten Wasserdämpfen behandelt. Nachdem die vom Oele befreite Droge wieder getrocknet war, behandelten wir sie genau nach dem oben bei Herstellung des Oxypeucedanins angegebenen Verfahren. Wir fanden aber keine Spur mehr von dem sonst in der reichlichen Menge von 1,3% vorhandenen Stoff. Das — wie schon erwähnt — in heißem Wasser unveränderliche Oxypeucedanin hatte sich also bei der energischen Behandlung mit gespannten Wasserdämpfen entweder gänzlich hydratisiert und war so in Lösung gegangen, oder hatte sich, zum Teil wenigstens in der Lösung des entstandenen Hydratationsproduktes aufgelöst.

Das Isomerieprodukt hatten wir bereits zweimal erhalten, zunächst durch Behandlung des Oxypeucedanins mit 10%iger SO_4H_2 in der Hitze, dann durch Wasserabspaltung aus dem Hydratationsprodukt mittels HCl. Ein drittes Mal erhielten wir dasselbe Produkt, als die Salzsäure des Chlorwasserstoff-Additionsproduktes durch naszierenden Wasserstoff wieder abgespalten wurde. Zu diesem Zwecke wurde das HCl-Produkt des Oxypeucedanins mit Eisessig und Zinkstaub drei Stunden zum Sieden erhitzt, worauf im Filtrat durch Zusatz von Wasser das Isomerieprodukt abgeschieden und durch Schmelzpunkt etc. identifiziert werden konnte. Aus diesem Uebergang des Halogenderivates in das Isomere des Oxypeucedanins könnte der Schluß gezogen werden, daß, wie es z. B. beim Pinen angenommen wird, schon die Addition des Halogens an Oxypeucedanin unter Umlagerung erfolgt. Doch spricht gegen diese Annahme der Umstand, daß, wie berichtet, durch alkoholisches Ammoniak aus dem Halogenderivat unverändertes Oxypeucedanin zurückgewonnen wird. Deshalb müssen die Wasserabspaltung bei dem Hydratationsprodukt und die HCl-Abtrennung bei dem Halogenderivat als vollständig analog verlaufende Prozesse angesehen werden: In beiden Reaktionen erfolgt die Loslösung der angefügten Gruppen (HCl bezw. HOH) unter Umlagerung, die offenbar auf den Einfluß von Säuren, nämlich der Salzsäure und der Essigsäure zurückzuführen ist.

Acetylderivat des Hydratationsproduktes.

Im Oxypeucedanin war eine Hydroxylgruppe auf keine Weise festzustellen; das Hydratationsprodukt dagegen mußte nach der Anlagerung von H.OH eine solche Gruppe besitzen. Wir versuchten deshalb — mit Erfolg — die Bildung eines Acetylderivates. Zu diesem Zwecke erhitzten wir 0,4 g Hydratationsprodukt, 4 g Essigsäureanhydrid und 0,4 g trockenes Natriumacetat drei Stunden zum Sieden. Nachdem die Flüssigkeit in Wasser gegossen, schied sich ein Krystallbrei aus, der, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, kurze, gelbliche Prismen ergab, die zwischen 155,5 und 156,5° schmolzen. Die Ausbeute betrug 90%.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

0,1365 g Substanz gaben 0,3080 g CO_2 und 0,0645 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{16}O_6$:	Gefunden:
C 61,62	61,54%
H 5,52	5,28%

Das Acetylprodukt wurde durch alkoholisches Kali wieder verseift in das Hydratationsderivat (festgestellt durch den Schmelz-

punkt) und in Essigsäure (nachgewiesen durch die Eisenchloridreaktion).

Phenylurethan des Hydratationsproduktes.

Zur weiteren Stütze für die dem Hydratationsprodukt zuerteilte Formel wurde auch ein Phenylurethan hergestellt. Zu diesem Zwecke gaben wir 1,5 g des hydratisierten Oxypeucedanins mit etwas mehr als der molekularen Menge Phenylisocyanat zusammen, erhitzten die Mischung drei Minuten auf vorgewärmtem Sandbade zum Sieden und hielten sie etwa drei Minuten auf dieser Temperatur. Nach dem Erkalten bildete sich ein weißer Krystallbrei, der wiederholt mit kaltem, wasserfreiem Benzol ausgewaschen wurde. Den auf dem Tonteller abgetrockneten Rückstand krystallisierten wir aus Essigäther wiederholt um und erhielten so schöne, weiße Nadeln, die zwischen 170 und 170,5° schmolzen.

Die Analyse ergab folgende Werte:

1. 0,1503 g Substanz gaben 0.3598 g CO_2 und 0,0676 g H_2O.
2. 0,1426 g Substanz gaben 0.3380 g CO_2 und 0,0633 g H_2O.
3. 0,1512 g Substanz gaben 4,8 ccm N bei 12,5° und 748 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{19}O_6N$:		Gefunden:	
	1.	2.	3.
C 65,01	65,29	64,74%	—
H 5,19	5,03	4,97%	—
N 3,80	—	—	3,71%

Zwecks Verseifung wurde das erhaltene Urethan im Einschlußrohr drei Stunden mit alkoholischem Ammoniak auf 150° erhitzt, worauf die Lösung der Dampfdestillation unterworfen wurde. Das abgespaltene Anilin ging mit den Wasserdämpfen über und wurde durch Chlorkalklösung identifiziert, während in dem Kolben das Hydratationsprodukt zurückblieb, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser die bekannten charakteristischen Eigenschaften zeigte.

Molekulargewichtsbestimmung des Hydratationsproduktes.

Wie schon eingangs erwähnt, mußte der Molekulargewichtsbestimmung des Oxypeucedanins bezw. seiner Derivate ein besonderer Wert beigemessen werden, weil die Elementaranalyse des Oxypeucedanins ein zweideutiges Bild ergab und in der Bestimmung der Molekulargröße ihre Ergänzung finden mußte. Wir hielten es deshalb für geboten, auch bei dem Hydratationsprodukt eine Ermittelung des Molekulargewichts vorzunehmen, die wieder

im Beckmann'schen Apparat nach der Methode der Siedepunktsbestimmung mit Eisessig als Lösungsmittel stattfand:

$$K = 25{,}3.$$

Versuch	Gewicht der Substanz	Gewicht des Lösungsmittels	Siedepunkts-Erhöhung	Gefundenes Molekulargewicht
1	0,2880 g	11,97 g	0,244	249,5
2	0,5494 g	11,97 g	0,455	255,2
3	0,8429 g	11,97 g	0,665	267,9

Berechnet für die Formel $C_{13}H_{14}O_5$ 250,1
Gefunden im Durchschnitt der drei Bestimmungen 257,5

Wir hatten für diese Bestimmung nicht Benzol gewählt wegen der Gefahr der Association. Die Essigsäure konnte hier umgekehrt durch Acetylieren der Substanz schädlich wirken. Zur Feststellung, ob diese unerwünschte Reaktion eingetreten, krystallisierten wir die nach der Bestimmung zurückgewonnene Substanz sorgfältig um und erhielten sie fast quantitativ und unverändert zurück. Eine Unregelmäßigkeit in dieser Beziehung war also ausgeschlossen.

Reduktionsprodukt des Oxypeucedanins.

Nachdem es gelungen war, Halogenwasserstoffsäure und H_2O an das Oxypeucedanin anzulagern, wurde versucht, die auflösbare Bindung durch naszierenden Wasserstoff abzusättigen. Zur Ausführung der Reduktion in neutraler Lösung wurde Aluminiumamalgam verwendet und zwar in Acetonlösung, da Oxypeucedanin aus Alkohol zu leicht auskrystallisiert. Wir lösten demnach 3 g des Oxypeucedanins in etwa 50 g Aceton und setzten 2 g Aluminiumamalgam hinzu. Sobald die Wasserstoff-Entwickelung beendet war, fügten wir weitere 2 g Amalgam mit wenigen Tropfen Wasser hinzu und wiederholten nach Beendigung der Gasentwickelung nochmals die Zugabe des Reduktionsmittels. Nachdem der Wasserstoff nunmehr ca. 36 Stunden eingewirkt, wurde die Flüssigkeit abfiltriert, das Filtrat bis auf ca. ein Drittel eingedampft, worauf sich nach einiger Zeit eine weiße Krystallmasse ausschied. Diese erwies sich als ein Gemisch. Denn als sie in heißem Alkohol gelöst war, schied sich nur ein geringer Anteil äußerst schwer löslicher Substanz mit hohem Schmelzpunkt aus, während in der Mutterlauge der größere Teil des Produktes von niedrigerem Schmelzpunkt und leichterer Löslichkeit zurückblieb. Die Mutterlauge

stellten wir zu weiterer Bearbeitung beiseite, während wir die schwer lösliche Substanz mit einer größeren Menge Essigäther umkrystallisierten und so in der geringen Ausbeute von 10% schöne, weiße, kurze Nadeln erhielten, die zwischen 203 und 205° schmolzen.

Die Analyse dieser hochschmelzenden Substanz ergab folgende Werte:

1. 0,1306 g Substanz lieferten 0,3194 g CO_2 und 0,0633 g H_2O.
2. 0,1263 g Substanz lieferten 0,3088 g CO_2 und 0,0624 g H_2O.

Gefunden:

	1.	2.
C	66,70	66,68%
H	5,42	5,53%

Das Ergebnis deutet darauf hin, daß an das Molekül des Oxypeucedanins nur ein Wasserstoffatom herangetreten ist.

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_4 + H$:

C	66,92%
H	5,62%

Ferner lassen die schwere Löslichkeit dieses Produktes und der hohe Schmelzpunkt den Schluß zu, daß hier eine Vergrößerung des Moleküls stattgefunden. Es wurde deshalb wiederum nach der Siedepunktsbestimmung mit Eisessig als Lösungsmittel eine Ermittelung des Molekulargewichts vorgenommen.

$$K = 25{,}3.$$

Versuch	Gewicht der Substanz	Gewicht des Lösungsmittels	Siedepunkts-Erhöhung	Gefundenes Molekular-gewicht
1	0,3033	14,36	0,116	460,66
2	0,5458	14,36	0,206	466,80

Berechnet für die Formel $2(C_{13}H_{13}O_4)$ 466,2
Gefunden im Durchschnitt der zwei Bestimmungen 463,7

In Bestätigung unserer Vermutung war also ein bimolekulares Reduktionsprodukt des Oxypeucedanins festgestellt, dem folgende Formel zukommt:

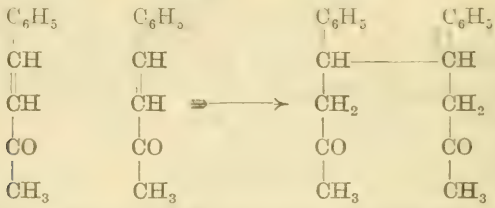
$$C_{13}H_{13}O_4—C_{13}H_{13}O_4.$$

Der Verlauf dieser Reduktion könnte verglichen werden mit der Ueberführung eines Ketons in das entsprechende Pinakon.

Aber ein derartiger Vorgang ist hier kaum anzunehmen, weil erstens eine Ketongruppe im Oxypeucedanin bisher nicht nachzuweisen war, und weil zweitens gemäß den bisherigen Derivaten des Oxypeucedanins eine Einwirkung des Wasserstoffs auf die doppelte Bindung anzunehmen ist.

Wir sehen deshalb die Erklärung dieser Reaktion in Vorgängen, die C. Harries[1]) beschrieben.

Dieser Autor hat — charakteristischerweise auch mittels Aluminiumamalgam — ungesättigte Ketone reduziert und kam ebenfalls zu bimolekularen Produkten. Bei dem Benzylidenaceton spielt sich z. B. der Vorgang in folgender Weise ab:



Auch in diesem von Harries angeführten Falle ist die Anlagerung von Wasserstoff zurückzuführen auf die Wirkung der CO-Gruppe, die, wie aus den zusammenfassenden Mitteilungen von J. Thiele[2]) ersichtlich ist, in Nachbarstellung zur doppelten Bindung die Addition von H, H_2O und H-Halogen außerordentlich begünstigt. Eine solche Ketogruppe konnten wir — wie schon oben erwähnt — im Oxypeucedanin bisher nicht feststellen, wohl aber nehmen wir in diesem Stoff nach späteren Ausführungen eine Laktongruppe an. Und der CO-Rest der COOH-Gruppe ist auch als Karbonyl aufzufassen und wirkt — wie Thiele[3]) später ausführt — ebenfalls in einem die Reduktion begünstigenden Sinne auf die benachbarte doppelte Bindung.

Ob also das in dem Oxypeucedanin vorhandene Karbonyl eine Ketogruppe darstellt oder einem Lakton entspricht, in jedem Falle scheint es nach dieser Reaktion in Nachbarstellung zu der durch das HCl-Additionsprodukt angedeuteten doppelten Bindung zu stehen. Auf diese Weise würden sich in ihrer Entstehung die bisher gefundenen Derivate des Oxypeucedanins leicht erklären lassen:

---

[1]) Liebig's Annalen **296**, 295 (1897); Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1806 (1898); **32**, 1315; **32**, 1320 (1899) und **32**, 3357 (1900).

[2]) Liebig's Annalen **306**, 87 (1908).

[3]) Liebig's Annalen **306**, 101 (1908).

Die Halogenverbindungen, das Hydratations- bezw. Isomerieprodukt und endlich das vorliegende Reduktionsderivat.

Die Mutterlauge des bimolekularen Produktes ergab, wie oben erwähnt, einen niedriger schmelzenden Körper. Ob dieser ein zweites Reduktionsderivat darstellt oder nur ein Gemisch von unangegriffenem Oxypeucedanin mit dem bimolekularen Körper, soll später untersucht werden.

Behandlung des Oxypeucedanins mit Alkali.

Bei der Behandlung mit Alkali zeigt Oxypeucedanin ein eigentümliches Verhalten. Es besitzt zunächst, in wässerigem Alkohol gelöst, vollkommen neutrale Reaktion. Gibt man zu der völlig farblosen Lösung einen Tropfen Natron- oder Kalilauge, so färbt sich die Flüssigkeit sofort charakteristisch-gelb. Wird nunmehr Lauge im Ueberschuß hinzugegeben, so findet in der stark gefärbten Lösung auch bei Zusatz von viel Wasser keine Ausscheidung mehr statt. Es hat sich also die Bildung eines Salzes vollzogen, das auch in stark gewässertem Alkohol gelöst bleibt. Versetzt man nunmehr die Lösung mit überschüssiger Mineralsäure oder sättigt sie besser mit CO_2, so scheidet sich unverändertes Oxypeucedanin wieder ab. Demnach wandelt sich das neutrale, farblose Oxypeucedanin durch überschüssiges Alkali in alkoholisch-wässeriger Lösung zu einer Säure um, die schwächer als Kohlensäure ist, und deren Salzlösungen gelb gefärbt sind.

Völlig andere Wirkung zeigt die Behandlung mit wässeriger Lauge. Kocht man nämlich Oxypeucedanin mit 10%iger Natron- oder Kalilauge, so löst sich allmählich der größere Teil der Substanz unter Zersetzung des Restes auf. Die abfiltrierte, tief braune Lösung trübt sich nach Sättigung mit CO_2 und ergibt am nächsten Tage in reichlicher Menge gut ausgebildete, fast weiße Nadeln. Diese stellen ein Gemisch dar. Durch fraktionierte Krystallisation gelang es, aus diesem Gemisch feine, gelbliche Krystalle vom Schmelzpunkt 134—135° abzuscheiden, die sich hierdurch wie durch die Verbrennung identisch erwiesen mit dem Hydratationsprodukt des Oxypeucedanins.

0,1201 g Substanz gaben 0,2760 g CO_2 und 0,0576 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{14}O_5$:	Gefunden:
C 62,37	62,68%
H 5,64	5,37%

Demnach führt Kochen mit wässerigem Alkali neben noch unbekannten Reaktionen gleich verdünnter Säure eine Hydratation des Oxypeucedanins herbei.

Nunmehr erfolgte der Versuch, durch Titration mit Normallauge eine quantitative Bestimmung der hier in Erscheinung tretenden sauren Gruppen vorzunehmen. Zunächst wurde zur direkten Titration das Oxypeucedanin in völlig neutralem Alkohol aufgelöst, und nach Zusatz von Phenolphthalein eine geringe Menge $^{N}/_{2}$ NaOH zugesetzt. Die Rötung blieb bestehen, eine Salzbildung erfolgte also zunächst nicht. Dieselbe trat erst ein, als die Lösung schwach erhitzt und sodann in eine Kältemischung von etwa -10^{0} gebracht wurde. Ganz allmählich entfärbte sich so die Lösung. Und nunmehr konnte die direkte Titration zu Ende geführt werden, indem durch weiteren Zusatz von NaOH zunächst immer eine Rötung herbeigeführt wurde, die bald in der Kälte wieder verschwand. Auf diese Weise wurde ein mit dem theoretisch berechneten Wert genügend übereinstimmendes Resultat erzielt: 0,1625 g Oxypeucedanin, in 30 ccm neutralem Alkohol aufgelöst und mit Phenolphtalein versetzt, brauchten, auf diese Weise behandelt, 1,45 ccm $^{N}/_{2}$ KOH bis zu der auch in der Kälte bestehenden Rötung.

Berechnet für ein durch Metall ersetzbares H im Molekül
$C_{13}H_{12}O_4$: 1,32 ccm $^{N}/_{2}$ KOH.
Gefunden: 1,45 ccm $^{N}/_{2}$ KOH

Wie diese Salzbildung sich nur in der Kälte vollzogen hatte, so trat umgekehrt die rückläufige Reaktion, also die Spaltung des gebildeten Salzes ein, sobald die Lösung aus der Kältemischung genommen und somit höherer Temperatur ausgesetzt wurde. Sofort begann dann eine immer stärker werdende Rötung, also das Freiwerden von Alkali. Die Salze des Oxypeucedanins sind demnach in neutraler und selbst schwach alkalischer Lösung nicht beständig und zerfallen bereits bei Zimmertemperatur in ihre Komponenten.

Schließlich wurde noch die Titration nach der Restmethode ausgeführt:

1. 0,1087 g Oxypeucedanin wurden in 30 ccm 98%igem neutralem Alkohol aufgelöst und 1 Stunde auf dem Wasserbade mit einem Ueberschuß von Alkali, mit 3,85 ccm $^{N}/_{2}$ KOH erhitzt. Nach Zusatz von Phenolphtalein waren 2,97 ccm $^{N}/_{2}$ SO_4H_2 zum Verschwinden der roten Farbe erforderlich.

2. In derselben Weise wurden 0,2025 g Oxypeucedanin mit 20 ccm $^{N}/_{10}$ KOH behandelt. Zum Zurücktitrieren waren erforderlich 12,12 ccm $^{N}/_{10}$ SO_4H_2.

1. Berechnet für ein durch Metall ersetzbares H im Molekül $C_{13}H_{12}O_4$: 0,94 ccm $^{N}/_{2}$ KOH.
Gefunden: 0,88 ccm $^{N}/_{2}$ KOH.

2. Berechnet für ein durch Metall ersetzbares H im Molekül $C_{13}H_{12}O_4$: 8,73 ccm $^{N}/_{10}$ KOH.
Gefunden: 7,88 ccm $^{N}/_{10}$ KOH.

Diese beiden Titrationen zeigen ein hinter dem berechneten Wert zurückbleibendes Resultat, eine Tatsache, die oft bei solchen Stoffen beobachtet ist, die ohne Säuren im engeren Sinne zu sein, doch sauren Charakter zeigen.

Am wichtigsten erschien bei dieser indirekten Titration die Beobachtung, daß die hier entstandenen, zunächst neutralen Salzlösungen, die bei Gegenwart von Phenolphtaleïn gerade farblos geworden, ihre ursprüngliche Neutralität nicht lange bewahrten, sich vielmehr schnell beim Erhitzen, allmählich bei Zimmertemperatur wieder stark röteten und mit immer weiteren Mengen $^{N}/_{10}$ SO_4H_2 zurücktitriert werden konnten. Bei dem letztgenannten Versuch wurde dieses Zurücktitrieren quantitativ durchgeführt:

0,2025 g Oxypeucedanin hatten zur Salzbildung verbraucht 7,88 ccm $^{N}/_{10}$ KOH. Nach einem Tage konnten etwa 1,4 ccm $^{N}/_{10}$ SO_4H_2 zur Absättigung des wieder freigewordenen Alkali zugesetzt werden, nach zwei Tagen ungefähr 1 ccm und so fort in immer kleineren Mengen, bis nach etwa 10 Tagen bleibende Neutralität eintrat, als nur noch 2,54 ccm $^{N}/_{10}$ KOH gebunden waren. Entsprechend hatte sich in der Lösung neben dem Alkali auch der weitaus größere Teil des freigewordenen Oxypeucedanins ausgeschieden und konnte durch seinen Schmelzpunkt identifiziert werden.

Diese indirekten Titrationen bestätigen also in noch eindringlicherer Weise den leichten Zerfall der Oxypeucedanin-Salze in freies Oxypeucedanin und Alkali.

Der schwach saure Charakter der dem Oxypeucedanin nahestehenden Stoffe, des Ostruthins und des Oreoselons, wird zurückgeführt auf eine phenolartige Hydroxylgruppe, die bei den letztgenannten Stoffen auch tatsächlich durch Acetylprodukte etc. nachgewiesen wurde. Entsprechende Versuche schlugen bei dem Oxypeucedanin fehl, so daß hier die Annahme einer solchen OH-Gruppe vorläufig fortfallen muß.

Dagegen findet das vorstehend geschilderte Verhalten des Oxypeucedanins gegen Alkali eine zufriedenstellende Deutung durch die Annahme, daß hier ein Lakton vorliegt. Nach dieser Annahme könnte eine Erklärung der Vorgänge dahin stattfinden, daß Oxypeucedanin als neutrales Lakton erst durch Alkali zu einer Säure aufgespalten wird, die derart unbeständige Salze bildet, daß diese bei längerem Stehen in neutraler oder schwach alkalischer Lösung sich schnell beim Erwärmen, langsam bei Zimmertemperatur wieder zurückwandeln in das Lakton und freies Alkali.

Es sei darauf hingewiesen, daß Laktone mit ähnlichen Eigenschaften schon beschrieben sind. So berichtete J. Herzig und H. Meyer[1]) über Laktonäther, die, in alkalischer Lösung zu Salzen umgewandelt, beim Einleiten von Kohlensäure unter Abscheidung von freiem Alkali wieder Laktonisierung zeigen. — Ferner beschrieben Haller und Guyot[2]) Derivate des Phtalids, deren Salze derart unbeständig sind, daß sie bei längerem Stehen in alkalischer Lösung sich langsam, rasch beim Kochen in die entsprechenden Laktone unter Abscheidung von freiem Alkali zurückverwandeln.

Endlich hat der eine von uns (J. Herzog[3]) ein gleiches Verhalten festgestellt bei dem Pimpinellin, einem Stoff, der daraufhin auch als ein Lakton angesehen wurde. Die diesbezügliche Uebereinstimmung zwischen Pimpinellin und Oxypeucedanin erscheint um so bemerkenswerter, als der erstere Stoff in der Wurzel von Pimpinella Saxifraga L., also ebenfalls einer Umbellifere, enthalten ist. Die Annahme, daß gerade in den Inhaltsstoffen der Umbelliferen eine größere Anzahl solcher charakteristischer Stoffe mit schwachem Säurecharakter vorkommt, ist um so begründeter, als, wie später ausgeführt wird, auch zwei weitere Stoffe der Meisterwurz ein gleiches Verhalten gegen Alkali zeigen.

Versuche zum Abbau des Oxypeucedanins.

Da Ostruthin bei der Behandlung mit Salpetersäure Styphninsäure ergeben hat, wurde ein entsprechender Versuch mit Oxypeucedanin vorgenommen. Aber dieser Stoff zersetzte sich durch Einwirkung von verdünnter Säure und wurde durch siedende Salpetersäure direkt in Oxalsäure übergeführt.

Ferner lösten wir eine Probe des Oxypeucedanins in Natronlauge und versuchten eine Oxydation mittels Wasserstoffsuperoxyd.

[1]) Monatsh. f. Chem. **17**, 431 (1896).
[2]) Compt. rendus **116**, 481 (1893).
[3]) Arch. d. Pharm. **246**, 408 (1908).

Das Reaktionsprodukt bildete eine schmierige Masse, die charakteristisch nach Baldriansäure roch. Dieses Resultat könnte eventuell für das Vorliegen einer längeren Seitenkette im Komplex des Oxypeucedanin-Moleküls sprechen.

Bei diesen vorläufigen Versuchen hatten wir noch den besten Erfolg durch Behandlung des Oxypeucedanins mit Aetzkalk beim Glühen: Zu diesem Zweck wurde das Ausgangsmaterial mit einem Ueberschuß von CaO fein zerrieben und in einem Fraktionierkölbchen über dem Drahtnetz erhitzt. In minimaler Menge ging eine Flüssigkeit über, die den deutlichen Geruch nach Apfelsinenschalenöl besaß. Die Menge des Destillates war so gering, daß die überdestillierten Tröpfchen nur mittels eines Filtrierpapieres dem Rohr des Fraktionierkolbens entnommen werden konnten. Die Gewinnung einer zur genaueren Untersuchung hinreichenden Menge war daher auch bei Verarbeitung größerer Quantitäten Oxypeucedanin nicht zu erhoffen. Es läßt sich deshalb bisher nur sagen, daß diese Gewinnung eines limonenartigen Produktes in Verbindung mit den typischen Derivaten des Oxypeucedanins (dem Halogen-, Hydratations-, Isomerieprodukt) eine Reihe von Eigenschaften darstellt, die den Terpenen eigen ist.

Eine ausführliche Untersuchung der drei weiteren, im Imperatoriarhizom vorhandenen Stoffe konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr erfolgen. Doch wurde zunächst für das Ostruthin die eine der beiden früher aufgestellten Formeln durch eine Reihe von Versuchen bestätigt. Ferner konnten die wichtigsten Eigenschaften der beiden neu entdeckten Stoffe festgestellt werden, so daß auch diese Körper nunmehr als wohlcharakterisiert gelten können.

II. Ostruthin.

Das Ostruthin ist — wie bereits erwähnt — eingehend untersucht worden von Gorup-Besanez[1]) und A. Jassoy[2]). Gorup-Besanez hat folgende Werte als Durchschnitt seiner Analysen gefunden:

C 77,42%
H 7,83%

Als einfachsten Ausdruck dieses Resultates nimmt Besanez die Formel $C_{14}H_{17}O_2$ an.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **7**, 564 (1874); Liebig's Annalen **183**, 321 (1876).

[2]) Arch. d. Pharm. **228**, 544 (1890).

Dagegen erhielt A. Jassoy im Mittel folgende Werte:

C 76,01%
H 7,25%

Dieser Autor stellt daraufhin die Formel $C_{18}H_{20}O_3$ auf.

Unsere Analyse ergab zunächst das von A. Jassoy gefundene Resultat:

0,1156 g Substanz lieferten 0,3225 g CO_2 und 0,0767 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{20}O_3$:	Gefunden:
C 76,00	76,09%
H 7,11	7,42%

Titration des Ostruthins.

Zur Feststellung der Acidität hat A. Jassoy das in Alkohol gelöste Ostruthin mit einem Ueberschuß von $^N/_{10}$ Alkali erwärmt und sodann die Lösung mit $^N/_{10}$ Säure zurücktitriert. Jassoy erhielt dabei Werte, die mit dem theoretisch berechneten nicht genau übereinstimmten: 0,4447 g Ostruthin erforderten nach dieser Methode zur Sättigung 14,9 ccm $^N/_{10}$ KOH. Theoretisch wären nötig gewesen 15,6 ccm $^N/_1$ KOH.

Wir titrierten das Ostruthin direkt, indem wir es in Alkohol lösten und nach Zusatz von Phenolphtaleïn bis zur Rötung mit $^N/_2$ Alkali versetzten. Es wurden so vollständig zutreffende Werte auf Jassoy's Formel $C_{18}H_{20}O_3$ erhalten:

1. 0,1612 g Ostruthin brauchten zur Sättigung: 1,135 ccm $^N/_2$ KOH.
   Berechnet für $C_{18}H_{20}O_3$: 1,135 ccm $^N/_2$ KOH.
2. 0,2747 g Ostruthin brauchten zur Sättigung: 1,890 ccm $^N/_2$ KOH.
   Berechnet für $C_{18}H_{20}O_3$: 1,930 ccm $^N/_2$ KOH.

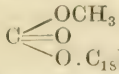
Diese neutralen Salzlösungen des Ostruthins verwendeten wir zur Darstellung des folgenden Derivates:

Ostruthin-Kohlensäuremethylester.

Bekanntlich wirken Chlorkohlensäureester auf hydroxylhaltige Substanzen unter Bildung von gemischten Kohlensäureestern nach folgender Formel:

Zur Darstellung eines solchen Esters gaben wir zu den oben beschriebenen, sorgfältig gekühlten Ostruthinsalz-Lösungen die doppelte Menge des theoretisch berechneten, ebenso stark gekühlten Chlorkohlensäuremethylesters. Nach viertelstündigem kräftigem

Schütteln wurde Wasser hinzugegeben, worauf ölige Tropfen fielen, die sich nach Reiben mit einem Glasstabe in eine krystallinische Masse umwandelten. Diese Krystallmasse wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und ergab weiße, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 64—65°. Die Analyse dieser Substanz entsprach einem Ester der Jassoy'schen Formel



0,1154 g Substanz gaben 0,2975 g CO_2 und 0,0697 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{22}O_5$:	Gefunden:
C 70,14	70,31%
H 6,49	6,76%

Diese Werte sind noch nicht entscheidend, sie entsprechen fast ebenso gut einem Ester der von Gorup-Besanez aufgestellten Formel. Ein deutliches Bild gab erst die Methoxylbestimmung des Kohlensäureesters:

0,1469 g Ostruthinkohlensäuremethylester lieferten 0,0940 g AgJ

Gefunden: 8,46% OCH_3.

Berechnet für den Ester nach Jassoy's Formel: 9,07% OCH_3.

Berechnet für den Ester nach Besanez' Formel: 11,28% OCH_3.

$C_{16}H_{19}O_4$.

Unsere Untersuchung bestätigte daher die von A. Jassoy für das Ostruthin aufgestellte Formel $C_{18}H_{20}O_3$.

III. Osthol.

Die Gewinnung des Osthols ist im Pharmakognostischen Teil beschrieben. Der Stoff bildet weiße, lange, dem Phthalsäureanhydrid ähnliche Krystalle, die wieder stickstofffrei sind, leicht löslich in heißem Alkohol und in siedendem Petroleumäther. Der Körper schmilzt zwischen 83 und 84°.

1. 0,1444 g Substanz gaben 0,3872 g CO_2 und 0,0832 g H_2O.
2. 0,1460 g Substanz gaben 0,3949 g CO_2 und 0,0875 g H_2O.

Gefunden:		
	1.	2.
C	73,30	73,77%
H	6,45	6,70%

Das entspricht der Formel $C_{15}H_{16}O_3$.

Berechnet:
C 73,73%
H 6,60%

Der Stoff unterscheidet sich, wie erwähnt, von den drei anderen Bestandteilen der Meisterwurz durch den Besitz von Methoxyl.

0,1618 g Substanz lieferten nach Zeisel's Methode 0,1497 g AgJ.
Berechnet für 1 OCH_3 im Molekül $C_{15}H_{16}O_3$: 12,71% OCH_3.
Gefunden: 12,23% OCH_3.

Daher ist die Formel aufzulösen in $C_{14}H_{13}O_2.OCH_3$.

Behandlung des Osthols mit HCl.

Da die bisher behandelten Stoffe gegenüber der Behandlung durch HCl ein charakteristisches Verhalten gezeigt, versuchten wir auch hier die Einwirkung von Salzsäure. Wir lösten daher das Osthol in Alkohol auf, sättigten die gekühlte Lösung mit gasförmiger HCl und fügten etwa die fünffache Menge an Wasser hinzu, worauf sich bald ein Krystallbrei ausschied, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde. Es resultierten so feine, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 99,5—100°, die chlorhaltig waren und in ihrer Zusammensetzung der Formel $C_{15}H_{16}O_3.HCl$ entsprachen:

1. 0,1284 g Substanz lieferten 0,3014 g CO_2 und 0,0672 g H_2O.
2. 0,0814 g Substanz lieferten 0,0404 g AgCl.

Berechnet für $C_{15}H_{17}O_3Cl$:		Gefunden: 1.	2.
C	64,15	64,02%	—
H	6,10	5,86%	—
Cl	12,63	—	12,30%

Damit ist die Tatsache festgestellt, daß neben den vorher behandelten zwei Stoffen, dem Oxypeucedanin und dem Ostruthin, auch dieser dritte Bestandteil der Meisterwurz, das Osthol, mit HCl ein Additionsprodukt bildet. Die Inhaltsstoffe derselben Droge zeigen also neben maßgebenden Abweichungen zugleich eine charakteristische Uebereinstimmung, die auch aus der folgenden Tatsache hervorgeht:

Behandlung des Osthols mit Alkali.

Das Osthol zeigt, in wässerigem Alkohol gelöst, neutrale Reaktion. Sobald aber Natron- oder Kalilauge im Ueberschuß zugegeben wird, entsteht eine gelbe Lösung, aus der das Osthol nicht mehr durch Zusatz von Wasser, wohl aber durch Ueber-

sättigen mit Säuren (auch CO_2) ausgeschieden werden kann. Also auch hier, wie bei dem Oxypeucedanin wird eine Salzbildung und damit der Uebergang des Osthols in eine Säure beobachtet, die schwächer als Kohlensäure ist.

Ganz entsprechend verläuft die Titration nach der Restmethode:

1. 0,1818 g Substanz, in 20 ccm neutralem Alkohol aufgelöst, brauchten, mit 25,90 ccm $^N/_{10}$ KOH 5 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, bei Gegenwart von Phenolphtaleïn zunächst 18,77 ccm $^N/_{10}$ SO_4H_2 zum Neutralisieren.

2. 0,1832 g Substanz in derselben Weise mit 25,14 ccm $^N/_{10}$ KOH behandelt, brauchten zunächst 17,53 ccm $^N/_{10}$ SO_4H_2 zum Neutralisieren.

1. Berechnet für 1 durch Metall ersetzbares H-Atom im Molekül $C_{15}H_{16}O_3$: 7,45 ccm $^N/_{10}$ KOH.
Gefunden: 7,12 ccm $^N/_{10}$ KOH.

2. Berechnet für ein durch Metall ersetzbares H-Atom im Molekül $C_{15}H_{16}O_3$: 7,51 ccm $^N/_{10}$ KOH.
Gefunden: 7,61 ccm $^N/_{10}$ KOH.

Diese Zahlen sprechen mit annähernder Genauigkeit für eine saure Gruppe im Molekül $C_{15}H_{16}O_3$. Doch blieb wiederum, wie beim Oxypeucedanin, die neutrale bezw. schwach saure Reaktion nicht lange bestehen. Bald röteten sich beide Flüssigkeiten und konnten wiederholt mit neuen Mengen Säure zurücktitriert werden, so daß im ersten Falle nur 1,75 ccm $^N/_{10}$ KOH, im zweiten Falle 1,65 ccm $^N/_{10}$ KOH gebunden blieben. Zugleich hatte sich fast vollständig das Osthol wieder abgeschieden und konnte durch seinen Schmelzpunkt identifiziert werden. — Demnach muß auch das Osthol als ein Lakton angesehen werden; es verwandelt sich durch überschüssiges Alkali in ein Salz, dessen neutrale oder schwach alkalische Lösung bereits bei längerem Stehen einen Zerfall zeigt in freies Alkali und das ursprüngliche Lakton.

IV. Ostruthol.

Das Ostruthol war, wie geschildert, in den Mutterlaugen des Oxypeucedanins aufgefunden und unterscheidet sich dadurch von seinen drei Begleitkörpern, daß es HCl nicht anlagert. Es bildet feine, weiße, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 134 bis 134,5°, die schwer löslich sind in siedendem Aether und Wasser, viel leichter löslich in heißem Benzol, Toluol, Alkohol.

1. 0,1256 g Substanz gaben 0,2997 g CO_2 und 0,0630 g H_2O.
2. 0,1270 g Substanz gaben 0,3042 g CO_2 und 0,0646 g H_2O.

Gefunden:

	1.	2.
C	65,08	65,35%
H	5,61	5,69%

Das entspricht der Formel C_3H_3O.

Berechnet:

C	65,43%
H	5,49%

Molekulargewichtsbestimmung des Ostruthols.

Zur Ermittelung des Molekulargewichts wurde wiederum eine Bestimmung der Siedepunktserhöhung im Beckmann'schen Apparat mit Benzol als Lösungsmittel angenommen.

K = 26,1.

Versuch	Gewicht der Substanz	Gewicht des Lösungsmittels	Beobachtete Siedepunktserhöhung	Molekulargewicht
1	0,2538	15,93	0,090	462,0
2	0,4776	15,93	0,168	465,8
3	0,7127	15,93	0,234	499,0

Berechnet für die Formel 8.(C_3H_3O) . . . . . 440,2.
Gefunden im Durchschnitt der drei Bestimmungen 475,6.

Da dieses Molekulargewicht gegenüber den für die anderen Inhaltsstoffe der Meisterwurz gefundenen sehr hoch erschien, konnte eine durch das Benzol herbeigeführte Assoziation eventuell angenommen werden. Deshalb erfolgte eine nochmalige Bestimmung mit Methylalkohol (Kahlbaum) als Lösungsmittel:

K = 8,8.

Versuch	Gewicht der Substanz	Gewicht des Lösungsmittels	Siedepunktserhöhung	Molekulargewicht
1	0,2118	17,06	0,0250	437,01
2	0,3903	17,06	0,0460	437,66
3	0,6098	17,06	0,0710	443,00

Entsprechend gefunden im Durchschnitt der drei Bestimmungen: 439,0.

Demnach muß für das Ostruthol die Formel angenommen werden: $C_{24}H_{24}O_8$.

Behandlung des Ostruthols mit Alkali.

Dasselbe Verhalten wie das Oxypeucedanin und Osthol zeigte auch das Ostruthol bei der Behandlung mit Kali- oder Natronlauge. In wässerigem Alkohol aufgelöst, ergab es neutrale Reaktion, mit Alkali im Ueberschuß versetzt, eine gelblich gefärbte Salzlösung, aus der durch Säuren, auch CO_2, das Ostruthol wieder abgeschieden werden konnte.

Aehnliche Verhältnisse zeigten sich bei der Titration nach der Restmethode:

1. 0,1682 g Substanz in 20 ccm neutralem Alkohol aufgelöst, brauchten, mit 24,9 ccm $^N/_{10}$ KOH 5 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, bei Gegenwart von Phenolphtaleïn zunächst 18,25 ccm $^N/_{10}$ SO_4H_2 zum Neutralisieren.
2. 0,1702 g Substanz, in derselben Weise mit 24,9 ccm $^N/_{10}$ KOH behandelt, brauchten zunächst 18,02 ccm $^N/_{10}$ SO_4H_2 zum Neutralisieren.

1. Berechnet für zwei durch Metall ersetzbare H-Atome im Molekül $C_{24}H_{24}O_8$: 7,64 ccm $^N/_{10}$ KOH.
   Gefunden: 6,65 ccm $^N/_{10}$ KOH.
2. Berechnet für zwei durch Metall ersetzbare H-Atome im Molekül $C_{24}H_{24}O_8$: 7,78 ccm $^N/_{10}$ KOH.
   Gefunden: 6,88 ccm $^N/_{10}$ KOH.

Dieses Resultat zeigt einen nicht unbeträchtlichen Unterschied zwischen den gefundenen und den berechneten Werten. Wahrscheinlich ist diese Differenz zurückzuführen auf den labilen Zustand der vorliegenden Salze. Dafür spricht auch die Tatsache, daß die Flüssigkeiten sich bald wieder rot färbten und wieder zurücktitriert werden konnten, so daß bei dem ersten Versuch 3,81 ccm $^N/_{10}$ KOH, bei dem zweiten Versuch 4,11 ccm $^N/_{10}$ KOH gebunden blieben. Zugleich hatte sich der größere Teil des Ostruthols wieder abgeschieden.

Wie also drei von den vier Inhaltsstoffen der Meisterwurz (das Oxypeucedanin, Ostruthin, Osthol) mit HCl Additionsprodukte ergeben, so zeigen drei andere Bestandteile, das Oxypeucedanin, Osthol, Ostruthol ausgesprochenen Laktoncharakter.

Folgender Umstand muß noch hervorgehoben werden: Alle vier Inhaltsstoffe der Meisterwurz werden durch Laugen gelöst, aus diesen Lösungen durch CO_2 wieder abgeschieden. Aber das Ostruthin ist der einzige Stoff, der bei diesem Versuch sofort ausfällt, d. h., sobald das Alkalihydroxyd in Karbonat übergeführt

ist. Dieselbe Ausnahmestellung zeigt Ostruthin dadurch, daß es sich direkt ohne Komplikationen titrieren läßt und einen gemischten Kohlensäureester gibt. Deshalb muß der saure Charakter des Ostruthins tatsächlich auf eine phenolartige Hydroxylgruppe zurückgeführt werden. Die drei anderen Stoffe dagegen, das Oxypeucedanin, Osthol, Ostruthol fallen aus der Alkalihydroxydlösung durch CO_2 erst allmählich, meist erst nach einem Tage. Auch dieser Umstand spricht für den Laktoncharakter, d. h. für eine langsame Laktonisierung der aufgespaltenen Säuren in der Lösung von kohlensaurem Alkali.

Ergebnisse der Arbeit.

Vorliegende Arbeit zerfällt in zwei Abteilungen:

A. Den pharmakognostischen Teil, der die Feststellung der in der Meisterwurz vorhandenen krystallisierten Bestandteile enthält. Außerdem sind zum Vergleiche die Inhaltsstoffe der Rhizoma Peucedani herangezogen.

B. Den chemischen Teil, der die stofflichen Eigenschaften der im Imperatoriarhizom vorhandenen Körper behandelt.

A. Pharmakognostischer Teil.

a) In der Rhizoma Imperatoriae sind früher gefunden:

1. Ostruthin.
2. Oxypeucedanin (nur einmal und in sehr geringer Menge erhalten).

b) In der Rhizoma Peucedani waren festgestellt:

1. Peucedanin.
2. Oxypeucedanin.

Das Oxypeucedanin wurde vorzugsweise in alten Rhizomen gefunden; daher und wegen des größeren Sauerstoffgehaltes wurde angenommen, daß Oxypeucedanin allmählich durch Oxydation aus Peucedanin entsteht. Deshalb auch der Name: Oxypeucedanin.

Im Gegensatz zu diesen früheren Untersuchungen erhielten wir die nachstehenden Resultate:

a) Die Rhizoma Imperatoriae enthält folgende vier wohlcharakterisierten Stoffe:

1. Oxypeucedanin . . .	F.-P. 142—142,5°,	Ausbeute ca.	1,3%
2. Ostruthin	„ 117—119°,	„ „	0,5%
3. Ostruthol	„ 134—134,5°,	„ „	0,3%
4. Osthol	„ 83— 84°,	„ „	0,1%

b) Die Rhizoma Peucedani besitzt folgende Bestandteile.

1. Peucedanin . . . . . F.-P. 109°, Ausbeute ca. 2%
2. Oxypeucedanin . . . „ 142—142,5°, „ „ 0,3%

Das aus der Meisterwurz gewonnene Oxypeucedanin wurde mit dem aus der Rhizoma Peucedani erhaltenen durch Schmelzpunkt und Vergleichung der Derivate identifiziert. Damit ist festgestellt, daß die beiden, verwandten Pflanzen entstammenden Drogen neben abweichenden auch einen gemeinsamen Inhaltsstoff besitzen.

Ferner wurde besonders altes Peucedanumrhizom zur Klärung der Frage verarbeitet, ob hier besonders große Mengen Oxypeucedanin, wie behauptet, vorliegen. Tatsächlich resultierte die anderthalbfache Ausbeute. Trotzdem erscheint der Uebergang des Peucedanins in Oxypeucedanin durch Oxydation aus den in der Arbeit geschilderten Gründen durch nichts bewiesen und unglaubwürdig.

B. Chemischer Teil.

I. Oxypeucedanin.

1. Nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung lautet die Formel: $C_{13}H_{12}O_4$.

2. Das Oxypeucedanin bildet Additionsprodukte mit HCl, HBr, HJ; die Analysen entsprechen insofern nicht den berechneten Werten, als sie einen Mindergehalt an Halogen ergeben. Dieses Ergebnis wird zurückgeführt auf leichte Zersetzlichkeit der Verbindungen.

3. Durch Kochen mit 10%iger SO_4H_2 geht Oxypeucedanin in ein Isomerieprodukt über, das bei gleicher prozentueller Zusammensetzung einen anderen Schmelzpunkt zeigt und nicht mehr Halogenwasserstoff anlagert.

4. Durch Behandlung mit siedender 1%iger SO_4H_2 oder besser noch mit 1%iger Oxalsäure wird Oxypeucedanin in ein Hydratationsprodukt ($C_{13}H_{12}O_4 + H.OH$) umgewandelt.

5. Wird diesem Hydratationsprodukt durch rauchende HCl wieder das angelagerte Wasser entzogen, geht es in das Isomerieprodukt über. Dieser Vorgang erklärt die (in No. 3) geschilderte Entstehung des Isomerieproduktes dahin, daß auch Kochen mit 10%iger SO_4H_2 erst Wasser anlagert, dann aber das H_2O wieder unter Umlagerung abspaltet.

Zum dritten Male erhielten wir das Isomerieprodukt durch Entziehung der Salzsäure im HCl-Additionsprodukt mittels nascierenden Wasserstoffes bei Behandlung mit Zink + Eisessig.

Demnach erfolgt bei der Abspaltung der angelagerten Gruppen HCl und H.OH unter dem Einfluß der dazu erforderlichen Säuren

(Essigsäure bezw. Schwefelsäure und Salzsäure) zugleich Umlagerung.

6. Im Oxypeucedanin konnte eine OH-Gruppe auf keine Weise nachgewiesen werden. Eine solche mußte nach der Anlagerung von H.OH vorhanden sein und wurde im Hydratationsprodukt auch nachgewiesen:

a) durch ein Acetylderivat, b) durch ein Phenylurethan.

7. Bei dem Versuch, die im Oxypeucedanin offenbar vorhandene leicht auflösbare Bindung durch naszierenden Wasserstoff (mittels Aluminiumamalgam) abzusättigen, wurde ein Produkt erhalten, das auf die Formel $C_{13}H_{12}O_4$ nur 1 H aufgenommen hat und nach der Molekulargewichtsbestimmung als dimer angesehen werden muß. Demnach entspricht das Produkt der Formel:

$$C_{13}H_{13}O_4—C_{13}H_{13}O_4.$$

Dieser, der Pinakonbildung entsprechende Vorgang wird, da eine Ketogruppe nicht nachzuweisen war, in der Arbeit nach anderer Richtung zu deuten gesucht.

8. Das neutrale Oxypeucedanin bildet bei der Behandlung mit überschüssigem Alkali Salze, deren neutrale und auch schwach alkalische Lösungen schnell beim Kochen, langsamer bei Zimmertemperatur einen Zerfall zeigen in freies Alkali und unverändertes Oxypeucedanin. Dieses Verhalten findet eine Erklärung durch die Annahme, daß Oxypeucedanin ein Lakton ist.

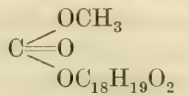
9. Mit Aetzkalk erhitzt, gibt Oxypeucedanin in minimaler Menge ein Destillat, das nach Apfelsinenschalenöl riecht. Die Entstehung dieses limonenartigen Stoffes in Verbindung mit den typischen Derivaten, dem Isomerie-, Hydratations-, HCl-Produkt bedeuten eine Reihe von Eigenschaften, die den Terpenen zukommt.

II. Ostruthin.

Gorup-Besanez stellte für das Ostruthin die Formel auf $C_{14}H_{17}O_2$, Jassoy die Formel $C_{18}H_{20}O_3$.

Diese letzte Angabe, also die von Jassoy, konnten wir bestätigen:

1. durch eine Analyse des Ostruthins,
2. durch eine Titration mittels $^N/_{10}$ Alkali,
3. durch die Darstellung des Methylkohlensäureesters



und eine OCH_3-Bestimmung dieses Esters.

Ebenso bestätigten wir die Anlagerung von HCl.

III. Osthol.

1. Nach der Analyse lautet die Formel: $C_{15}H_{16}O_3$.

2. Nach Zeisel's Bestimmung weist Osthol in diesem Molekül 1 OCH_3 auf. Demnach ist die Formel aufzulösen in: $C_{14}H_{13}O_2.OCH_3$.

3. Mit Halogenwasserstoff liefert Osthol als der dritte Inhaltsstoff der Meisterwurz Additionsprodukte. Mit HCl entsteht: $C_{15}H_{16}O_3.HCl$.

4. Durch überschüssiges Alkali wird das neutrale Osthol wie Oxypeucedanin in ein labiles Salz umgewandelt und zeigt daher ebenfalls Laktoncharakter.

IV. Ostruthol.

1. Nach Analyse und wiederholter Molekulargewichtsbestimmung lautet die Formel: $C_{24}H_{24}O_8$.

2. Mit KOH oder NaOH behandelt, zeigt das Ostruthol wieder die Eigenschaften eines Laktons.

Demnach lagern drei von den vier Inhaltsstoffen der Meisterwurz (Oxypeucedanin, Ostruthin, Osthol) Halogenwasserstoff an, während drei andere Bestandteile (Oxypeucedanin, Osthol, Ostruthol) eine Uebereinstimmung durch ihren laktonartigen Charakter zeigen.

Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.

Ueber Maticoblätter und Maticoöle.

Mit 7 Abbildungen.

Von H. Thoms.

(Eingegangen den 28. XI. 1909.)

Die neuerdings in den Verkehr gelangenden und zur Gewinnung von ätherischem Maticoöl benutzten Blätter entstammen verschiedenen Piperarten. Nur selten noch findet man auf dem Drogenmarkt ein einheitliches Blattmaterial von Piper angustifolium Ruiz et Pavon (Piper elongatum Vahl), welche Piperart als Maticolieferant für offizinell angesehen wird. (S. Abbildung 1.) Hieraus erklären sich auch die

beobachteten erheblichen Schwankungen in der Ausbeute an ätherischem Oel von Maticoblättern, sowie die verschiedenen physikalischen und chemischen Eigenschaften desselben.

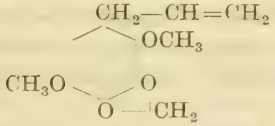
Nach einer Mitteilung der Firma Schimmel & Co, in Miltitz bei Leipzig erhielt diese Fabrik aus Maticoblättern:

1897 eine Ausbeute von 0,3 % Oel ($d_{15} = 0{,}9223$; $\alpha_D = -27°28'$)
1902 eine Ausbeute von 4,25% Oel ($d_{15} = 1{,}1347$; $\alpha_D = +0°20'$)
1907 eine Ausbeute von 3.5—4% Oel ($d_{15} = 0{,}952$: $\alpha_D = -16°40'$)

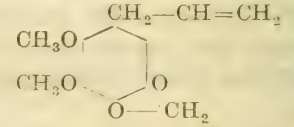
Einem vor ca. 30 Jahren im Maticoöl entdeckten, gut krystallisierenden Körper, dem Maticokampfer, ist man seitdem nicht wieder begegnet. Mir wurde vor einigen Jahren ein noch vorhandener Rest dieses Kampfers für die Untersuchung zur Verfügung gestellt; ich erkannte denselben als einen Sesquiterpenalkohol und konnte daraus durch Wasserabspaltung das ihm zugrunde liegende Sesquiterpen isolieren[1]).

In Maticoölen, wie sie heute im Handel erhältlich sind, habe ich neben Terpenen, Sesquiterpenen und Cineol besonders die folgenden, wohl charakterisierten Phenoläther aufgefunden[2]):

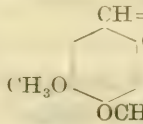
Petersilienapiol:



Dillapiol:



Asaron:



Am Schlusse meiner aus dem Jahre 1904 stammenden Abhandlung über „Maticoöl und Maticokampfer" sagte ich, daß ich mich bemühen wollte, Maticoblätter verschiedener Provenienz zu erhalten und daraus die ätherischen Oele zu gewinnen. Ich hoffte, damit in die Lage zu kommen, den Maticokampfer einmal wieder anzutreffen und die Untersuchung dieses Körpers und anderer Bestandteile der Maticoöle, sowie ihre Beziehungen zueinander weiter aufzuklären.

An dieses Vorhaben wurde ich durch einen Brief der Fabrik ätherischer Oele Schimmel & Co. Mitte des Jahres 1907 er-

[1]) Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin, Bd. II, S. 125. Verlag von Julius Springer, Berlin 1905.

[2]) S. vorstehend zitierte Quelle S. 100 und S. 120.

Abb. 1.

Piper angustifolium Ruiz et Pavon.

Abb. 2.

Piper camphoriferum C. D. C.

Abb. 3.

Piper lineatum R. et P.

Abb. 4.

Piper mollicomum Kunth.

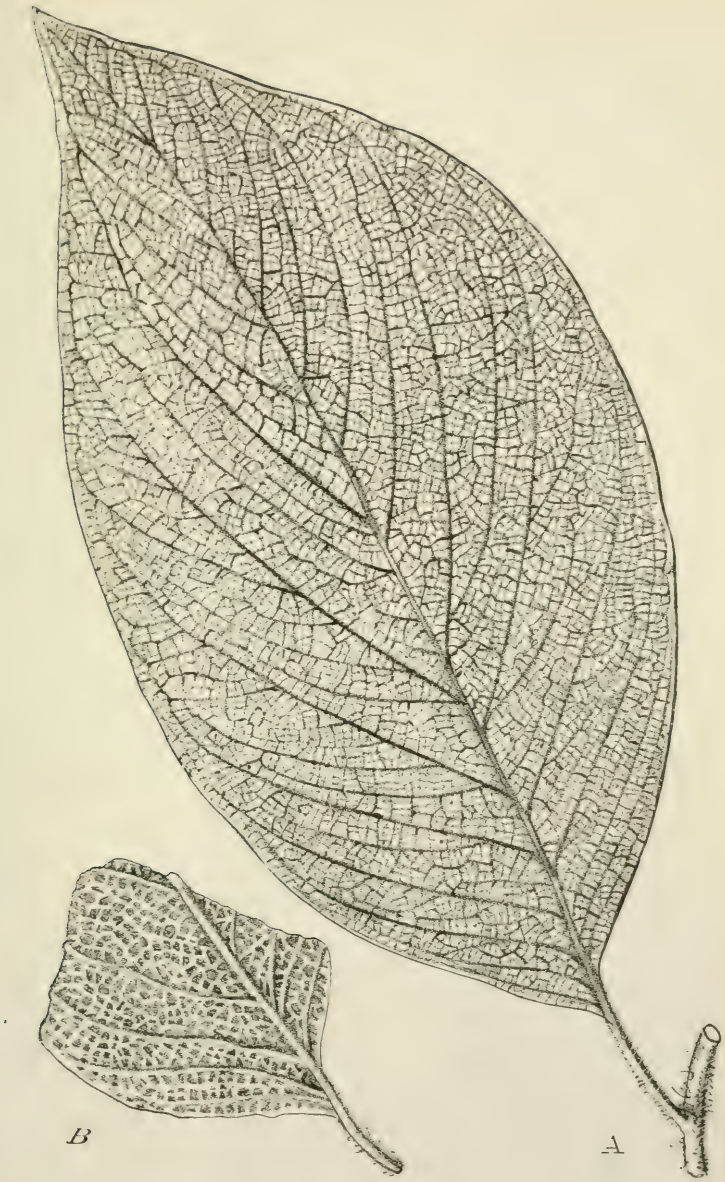


Abb. 5.

Piper sp., vermutlich Piper asperifolium Ruiz et Pavon.

Abb. 6.

Piper acutifolium R. et Pav. var. subverbascifolium.
Blattbasis ungleich.

Abb. 7.

Piper acutifolium R. et Pav. var. subverbascifolium.
Blattbasis herzförmig.

innert, indem mir diese Firma ein Maticoöl für Versuchszwecke freundlichst zur Verfügung stellte, das sich durch eine verhältnismäßig starke Linksdrehung (α_D — 16°40′, siehe oben) auszeichnete und darin den im „Gildemeister-Hoffmann" (S. 424) als Destillate früherer Jahre bezeichneten Oelen glich. Ueber die Herkunft der zur Destillation benutzten Maticoblätter konnte ich leider nichts anderes erfahren, als daß sie aus Peru stammten.

I. Maticoöl der Firma Schimmel & Co. aus dem Jahre 1907.

Spezifisches Gewicht 0.948 bei 20°. α_D — 16°40′. Aldehyde und Ketone nicht nachweisbar. Phenole = 0.1%. Säuren (hauptsächlich Palmitinsäure) 0,7%.

Das Oel wurde im Vakuum von 14 mm destilliert und durch mehrfach wiederholte Destillation in folgende Fraktionen zerlegt:

I. Sdp. 60— 70° = 4%.
II. Sdp. 70—130° = 8%.
III. Sdp. 136—144° = 41%.
IV. Sdp. 145—151° = 18%.
V. Sdp. 151—165° = 12%.

Es hinterblieb 5% verharzter Rückstand.

Die Fraktion III (41 g) wurde weiter zerlegt in:

IIIa. Sdp. 137—141° = 19 g.
IIIb. Sdp. 141—145° = 13 g.

Die höher siedenden Anteile der Fraktion III destillierte ich nochmals mit Fraktion IV. Fraktion IIIa ließ sich in der Kälte nicht mit dem gleichen Volum Eisessig mischen; in der Wärme löste sich das Oel und schied sich beim Erkalten wieder ab.

Fraktion IIIb gab in der Kälte die Hauptmenge an das gleiche Volum Eisessig ab. Bei Zugabe von mehr Eisessig fand Lösung statt. Die übrigen Fraktionen mischten sich in jedem Verhältnis mit Eisessig.

Die Fraktionen IIIa und b wurden nacheinander mit Eisessig behandelt und die ungelösten Anteile einerseits, die gelösten Anteile andererseits zusammengegeben.

Die von Eisessig nicht gelösten Anteile gingen bei 14 mm Druck bei 136—140° über (Fraktion IIIα); die gelösten Anteile wurden ebenfalls bei 14 mm Druck in zwei Fraktionen zerlegt:

a) Spd. 136—140°.
b) Sdp. 140—145°.

Fraktion a war nunmehr in Eisessig schwer löslich und wurde mit Fraktion IIIα vereinigt.

Die Fraktionen, in welchen Phenoläther vermutet werden konnten, unterwarf ich Methoxylbestimmungen. Fraktion I roch auffallend nach Limonen, doch ließ sich die Anwesenheit dieses Terpens mit Sicherheit nicht feststellen. Die höheren Fraktionen, ebenso wie das Rohöl in feste Kohlensäure eingebettet, lieferten in keinem Falle krystallinische Abscheidungen.

Analysen der verschiedenen Fraktionen:

Fraktion IIIa (Sdp. 136—140° bei 14 mm), in Eisessig schwer löslich.

a) 0,1124 g Substanz: 0,3628 g CO_2 und 0,1152 g H_2O.
b) 0,1160 g Substanz: 0,3745 g CO_2 und 0,1180 g H_2O.

Gefunden:

	a)	b)	$C_{15}H_{24}$ verlangt
C	88,02	88,04	88,23%
H	11,40	11,40	11,76%

Die Fraktion enthält nur Spuren von Methoxylverbindungen.

Fraktion IIIb (Sdp. 140—145° bei 14 mm), in Eisessig löslich.

a) 0,1157 g Substanz: 0,3646 g CO_2 und 0,1168 g H_2O.
b) 0,1121 g Substanz: 0,3524 g CO_2 und 0,1142 g H_2O.

Gefunden:

	a)	b)
C	85,90	85,72%
H	11,30	11,40%

Methoxylbestimmungen:

0,2660 g Substanz: 0,0366 g AgJ, entsprechend 1,8% OCH_3.
0,2690 g Substanz: 0,0446 g AgJ, entsprechend 2,1% OCH_3.

Fraktion IV (Sdp. 145—151° bei 14 mm).

a) 0,1056 g Substanz: 0,3248 g CO_2 und 0,1071 g H_2O.
b) 0,1600 g Substanz: 0,4934 g CO_2 und 0,1540 g H_2O.
c) 0,1680 g Substanz: 0,5147 g CO_2 und 0,1605 g H_2O.

Gefunden:

	a)	b)	c)
C	83,87	84,10	83.55%
H	11,35	10,79	10,71%

Methoxylbestimmungen:

0,2044 g Substanz: 0,0514 g AgJ, entsprechend 3,3% OCH_3.
0,2782 g Substanz: 0,0682 g AgJ, entsprechend 3,2% OCH_3.

Fraktion V (Sdp. 151—165° bei 14 mm).

a) 0,1269 g Substanz: 0,3719 g CO_2 und 0,1102 g H_2O.
b) 0,1731 g Substanz: 0,5113 g CO_2 und 0,1535 g H_2O.
c) 0,1699 g Substanz: 0,5009 g CO_2 und 0,1484 g H_2O.

Gefunden:

	a)	b)	c)
C	79,92	80,55	80,40%
H	9,70	9,94	9,78%

Methoxylbestimmungen:

0,2202 g Substanz: 0,1020 g AgJ, entsprechend 6,1% OCH_3.
0,4350 g Substanz: 0,1954 g AgJ, entsprechend 5,9% OCH_3.

Die vorstehend mitgeteilten Analysen bieten keine Handhabe zur Identifizierung der Bestandteile des vorliegenden Oeles und weichen erheblich von den bei anderen Maticoölen bisher von mir ermittelten Daten ab. Auch versagten bei diesem Oel die sonst von mir bei Maticoölen mit Erfolg benutzten Methoden starker Abkühlung, der Bromierung, der Anlagerung von Halogenwasserstoff, der Oxydation usw. Gewisse Anzeichen sprechen dafür, daß der geringe Methoxylgehalt dieses Oeles durch die Anwesenheit von Dillapiol bedingt war, doch ließen sich sichere Beweise hierfür nicht erbringen.

Die Fraktion IIIa ist wohl als fast reines Sesquiterpen anzusprechen. Es als eines der bekannten Sesquiterpene zu identifizieren, gelang indes nicht. Zur Bestimmung des Brechungsindex dieses Sesquiterpens wurde es zunächst mehrmals über Natrium destilliert. Die schließlich bei 138—139° unter 17 mm Druck destillierenden Anteile wurden mit dem Pulfrich'schen Refraktometer geprüft.

nC 1,50808 (rote H-Linie)
nD 1,512537 (gelbe Na-Linie)
nF 1,52177 (blaue H-Linie)
nG′ 1,53028 (violette H-Linie)
} T 21°.

Das spezifische Gewicht ergab sich zu 0,914. Aus diesen Daten berechnet sich die Molekularrefraktion nach der Quadratformel MR = 66,52 (für die rote H-Linie).

Hiernach steht das untersuchte Sesquiterpen dem Cadinen und Caryophyllen nahe und gehört wie diese wohl in die Gruppe der bizyklischen Sesquiterpene, deren Molekularrefraktion sich nach der Formel zu 66,15 berechnet (Semmler, Aether. Oele, Bd. II, 522).

II. Maticoöl, selbst destilliert aus Maticoblättern, bezogen von der Firma E. H. Worlée & Co., Hamburg, im August 1907.

Ausbeute an Oel 0,4%.

Spezifisches Gewicht 0,9185. α_D — 4°55′. Das Oel enthielt kleine Mengen an Aldehyden. Phenole 0,8%. Säuren (vorwiegend Palmitinsäure) 4%.

25 g des von Aldehyden, Phenolen und Säuren befreiten Oeles wurden der fraktionierten Destillation bei 15 mm Druck unterworfen und hierbei folgende Fraktionen herausdestilliert:

Fraktion I. Sdp. 60—159° = 7 g.
Fraktion II. Sdp. 159—170° = 11 g.

Analysen:

Fraktion I (Sdp. 60—159° bei 15 mm):

a) 0,1062 g Substanz: 0,3030 g CO_2 und 0,0950 g H_2O.
b) 0,1050 g Substanz: 0,2999 g CO_2 und 0,0925 g H_2O.

Gefunden:

	a)	b)
C	77,80	77,88%
H	10,00	9,88%

Methoxylbestimmungen:

0,2173 g Substanz: 0,1266 g AgJ, entsprechend 7,70% OCH_3.
0,2108 g Substanz: 0,1214 g AgJ, entsprechend 7,60% OCH_3.

Fraktion II (Sdp. 159—170° bei 15 mm).

a) 0,1148 g Substanz: 0,2905 g CO_2 und 0,0786 g H_2O.
b) 0,1110 g Substanz: 0,2815 g CO_2 und 0,0786 g H_2O.

Gefunden:

	a)	b)
C	69,00	69,16%
H	7,70	7,90%

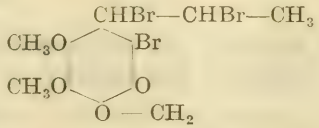
Methoxylbestimmungen:

0,2185 g Substanz: 0,3424 g AgJ, entsprechend 20,7% OCH_3.
0,2432 g Substanz: 0,3775 g AgJ, entsprechend 20,5% OCH_3.
0,2839 g Substanz: 0,4453 g AgJ, entsprechend 20,7% OCH_3.

Das Oel selbst und auch die methoxylreiche Fraktion II schieden beim Abkühlen keinen Phenoläther ab; es war daher, angesichts des hohen Methoxylgehaltes (ca. 20%), Dillapiol zu vermuten.

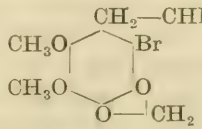
Durch Umlagern der Fraktion II mit alkoholischem Kali gelang es in der Tat Dillisapiol vom Schmelzpunkt 44° abzuscheiden.

Das umgelagerte Oel, dem schon Dillisapiol entzogen war, gab noch mit Brom Bromdillisapioldibromid:



vom Schmelzpunkt 115°.

Die Fraktion II selbst lieferte mit Brom in Eisessig reichliche Mengen von Bromdillapioldibromid:



vom Schmelzpunkt 110°.

In dem vorliegenden Oel ist, wie auch in früheren Maticoölen, in reichlicher Menge Dillapiol nachgewiesen worden. Die Analyse des Oeles beweist aber auch, daß es ganz verschieden zusammengesetzt ist gegenüber dem von Schimmel & Co. im gleichem Jahre erhaltenen. Wie eine Untersuchung des Blattmaterials des Schimmel'schen Oeles sowohl wie der von mir zur Destillation benutzten Worlée'schen Blätter ergab, lagen durchaus verschiedene Drogen vor, ja es ließ sich ferner feststellen, daß auch das Blattmaterial I wie II kein einheitliches war, sondern daß darin verschiedenen Piperarten angehörende Blätter vorkamen.

Wollte man Klarheit in die verworrenen Verhältnisse der Maticofrage bringen und zur Kenntnis der Bestandteile der Maticoblätter bezw. der Zusammensetzung ihrer ätherischen Oele Beiträge liefern, so waren nur dann wissenschaftlich brauchbare Resultate zu erwarten, wenn man aus botanisch einwandsfrei bestimmtem Blattmaterial die ätherischen Oele im eigenen Laboratorium destillierte und ihre Zusammensetzung ermittelte.

Ich sicherte mir daher zur Lösung der gestellten Aufgabe die Mitwirkung von Vertretern der systematischen Botanik. Die Herren Professoren Gilg in Dahlem-Berlin und Casimir De Candolle in Genf sagten mir ihre Unterstützung in bereitwilligster Weise zu. In der Sektion VIII B des Internationalen Kongresses für angewandte Chemie in London (vom 27. Mai bis 2. Juni 1909) konnte ich bereits über das Ergebnis meiner diesbezüglichen Arbeiten einen vorläufigen Bericht geben[1]). Die nachfolgenden Ausführungen enthalten die durch analytisches Beweismaterial gestützten eingehenderen Angaben.

Im Januar 1908 erhielt ich von dem Großdrogenhaus Worlée & Co. in Hamburg einen Sack Maticoblätter, über deren Herkunft der Importeur von seinem Geschäftsfreunde das Folgende erfahren konnte: Die Blätter stammen von einer Hacienda in den Quebradas von Chihuangala, welche, wie er annimmt, in der Provinz Huánuco liegen oder nahe daran grenzen, also in Zentral-Peru, während andere Sorten Maticoblätter meist aus dem Süden Peru's kommen. Diese neue Maticoart wird in Peru medizinisch verwendet, und zwar mit Wasser ausgekocht zum Waschen von Wunden und auch intern bei Frauenblutungen.

---

[1]) S. Apoth.-Ztg. 1909, Juni.

Es stellte sich bei der Prüfung heraus, daß diese Droge ein Gemisch war. Sie bestand annähernd zu $^3/_4$ aus Blättern, die dem Piper lineatum Ruiz et Pavon entstammten, und zu $^1/_4$ aus Blättern, die mit einer der bekannten Piperaceen nicht identifiziert werden konnten.

Bei der Destillation wurden 0,59% Oel erhalten. Spezifisches Gewicht 0,9341 bei 20°. α_D + 17°12′.

30 g Oel wurden von Säuren, Phenolen, Aldehyden befreit (an Säuren daraus 1,8 g gewonnen) und bei 17 mm Druck der fraktionierten Destillation unterworfen:

Fraktion Ia. Sdp. 60— 80° = 4 g.
Fraktion Ib. Sdp. 80—126° = 10 g.
Fraktion II. Sdp. 126—160° = 10 g.
Rückstand . . . . . ca. 2 g.

Aus Fraktion Ib schied sich schon in der Vorlage ein fester Körper ab. Die Fraktion wurde abgekühlt, wobei 4 g des festen Körpers sich gewinnen ließen. Derselbe schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren bei 187° und zeigte deutlichen Kampfergeruch. Nach erneutem Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt des Körpers auf 191°. Da der Schmelzpunkt des reinen aktiven Laurineen- oder Japankampfers bei 176,3—176,5° liegt[1]), also niedriger als der des vorliegenden Körpers aus dem Maticoöl mit Kampfergeruch, so war daran zu denken, daß hier ein Gemisch von Japankampfer und Borneol vorlag. Letzteres besitzt nach Pelouze[2]) den Schmelzpunkt 197,5—198°, nach Bertram und Walbaum[3]) 203—204°, nach Haller[4]) 208,4°.

Daß in dem Gemisch tatsächlich Kampfer vorlag, ließ sich durch die Darstellung des Oxims erweisen, das vom Schmelzpunkt 118° erhalten wurde. Ein Gemisch dieses Oxims mit aus gewöhnlichem Kampfer hergestelltem Oxim gab keine Schmelzpunkterniedrigung.

Um eine genauere Analyse des aus dem kampferhaltigen Blattmaterial gewonnenen ätherischen Oeles vornehmen zu können, suchte ich mir größere Mengen der betreffenden Droge zu verschaffen, was mir zufolge der Bemühungen der Firma Worlée & Co. auch gelang. Die neue Sendung dieses Materials, welches vor

[1]) Semmler: Die ätherischen Oele, Bd. III, 354.
[2]) Annal. Chem. 38 (1841), 69.
[3]) Journ. f. prakt. Chem., II., 49, 1.
[4]) A. ch. VI., 27 (1892), 392; siehe auch Semmler, Die ätherischen Oele, Bd. III, 100 u. 101.

der Destillation einer sorgfältigen Auslese unterworfen wurde, enthielt zwar dieselben Blätter, wie das frühere, jedoch in einem von diesem verschiedenen Mischungsverhältnis.

Piper lineatum R. et P. trat erheblich zurück, während die Hauptmenge Blätter von der neuen Piperart herrührten und, wie sich bei der weiteren Untersuchung herausstellte, war diese Piperacee der Kampferproduzent. Casimir De Candolle hat ihr wegen des darin beobachteten Kampfergehaltes den Namen Piper camphoriferum C. D. C. gegeben.

Die neue Sendung Blattmaterial enthielt aber auch noch eine dritte Piperart, welche De Candolle für identisch mit Piper angustifolium var. Ossanum C. D. C. erklärte.

Diese drei Arten wurden aus dem Ballen Blatt für Blatt sorgfältig ausgelesen und eine jede für sich der Destillation unterworfen.

III. Maticoöl von Piper camphoriferum C. D. C.

Die Blätter sind eilanzettlich bis schmal lanzettlich, sehr kurz gestielt, glanzlos auf Ober- und Unterseite, dünnhäutig, ohne Behaarung; die Fiedernerven sind stark längsverlaufend (siehe Abbildung 2).

Der Gehalt an Oel betrug 1,11% (aus 10 kg Blättern wurden 111 g Oel unter eigener Aufsicht im Pharmazeutischen Institut destilliert).

Spezifisches Gewicht 0,9500 bei 20°. α_D + 19°21′.

80 g Oel wurden von Säuren und Phenolen befreit und bei einem Druck von 25 mm der fraktionierten Destillation unterworfen.

Fraktion I. Sdp. bis 100° = 11 g.
Fraktion II. Sdp. 100—115°.

Die zwischen diesen Temperaturgrenzen übergehenden Anteile schieden Kampfer ab. Durch Absaugen und wiederholtes Destillieren der öligen Anteile der Fraktion II ließen sich 12 g des ungereinigten Krystallgemisches abscheiden. Die vom Kampfer befreiten öligen Anteile der Fraktion II wurden mit Fraktion I vereinigt.

Fraktion III. Sdp. 115—170° = 45 g.
Verharzter Rückstand = 5 g.

Das Oel enthielt nur Spuren von Methoxyl, die in keiner der Fraktionen eine Anreicherung erfuhren.

Nach einmaligem Umkrystallisieren des Kampfergemisches aus verdünntem Alkohol verblieben 10 g einer bei 185° schmelzenden farblosen Krystallmasse.

Wie entsprechende Versuche ergaben, liegt der Schmelzpunkt

a) eines Gemisches von 1 Teil Japankampfer und 1 Teil Borneol bei 194—195°,

b) eines Gemisches von 2 Teilen Japankampfer und 1 Teil Borneol bei 185°.

Das Kampfergemisch aus Maticoöl ist demnach anscheinend aus 2 Teilen Kampfer und 1 Teil Borneol zusammengesetzt. Ein nach diesem Verhältnis hergestelltes Gemisch, mit dem Kampfer des Maticoöles gemischt, ergab keine Schmelzpunktdepression.

Die Zerlegung des Kampfergemisches aus Maticoöl in seine Bestandteile geschah durch Ueberführung des Kampfers in das Oxim. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich Borneol, vermischt mit unverändertem Kampfer, ab. Die Substanz wurde mehrmals mit Hydroxylamin behandelt und schließlich das Oxim aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Das Kampferoxim schmolz bei 118—119°.

Der Schmelzpunkt des Borneols lag zu niedrig; es wurde zur Charakterisierung durch Phenylisocyanat in das Bornylphenylurethan übergeführt. Das Produkt schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Petroleumäther bei 138°. Nach Haller[1]) liegt der Schmelzpunkt des Bornylphenylurethans $CO<^{NHC_6H_5}_{OC_{10}H_{17}}$ bei 137,75°, nach Bertram und Walbaum[2]) bei 138—139°.

Mit den entsprechenden Derivaten aus reinem Kampfer und Borneol gemischt, ergaben die Substanzen aus dem Kampfer des Maticoöles keine Schmelzpunkterniedrigung.

Aus dem Bornylphenylurethan konnte durch Verseifen mit Alkali Borneol gewonnen werden, welches nach der Reinigung durch Sublimation den Schmelzpunkt 205° zeigte.

Bei einem zweiten Anteil des Kampfergemisches aus Maticoöl wurde die Trennung der Bestandteile auf einem etwas veränderten Wege vorgenommen. Das Kampfergemisch wurde in Petroleumäther gelöst und die Lösung mit Phenylisocyanat versetzt. Nach längerem Stehen schieden sich an den Wänden des Gefäßes Krystalle von Bornylphenylurethan ab. Die Flüssigkeit wurde abgegossen, mit Wasser versetzt und nach längerem Stehenlassen ausgeäthert. Aus dem Abdampfrückstand der ätherischen Lösung ließ sich der Kampfer durch Krystallisation gewinnen.

Eine quantitative Trennung der beiden Bestandteile des Kampfergemisches gelang weder auf die eine noch andere Art.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 23, Ref. 148; Centralbl. 1890, I., 480.

[2]) Journ. f. prakt. Chem., II., 49, 5.

Die gefundenen Mengen reinen Borneols waren stets viel geringer als nach Lage des Schmelzpunktes des Kampfergemisches des Maticoöles zu erwarten war.

Analysen:

a) des Kampferoxims. Schmp. 118—119°.

0,1078 g Substanz: 8,0 ccm N; Barometerstand 769 mm; Temperatur 19,5°.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{16}NOH$:
N 8,5	8,4%

b) des Bornylphenylurethans. Schmp. 138°.

0,0972 g Substanz: 4,4 ccm N; Barometerstand 765 mm; Temperatur 20°.

Gefunden:	Berechnet für $CO<^{NHC_6H_5}_{OC_{10}H_{17}}$:
N 5,2	5,1%

Aufarbeitung der Fraktion III.
(Sdp. 115—170° bei 25 mm.)

Bei einem Versuche zur Verseifung der Fraktion III schieden sich geringe Mengen Krusten von Alkalisalzen in der alkoholischen Lösung des Oeles ab. Bei der Destillation der verseiften Anteile gelang es indessen nicht, noch Borneol nachzuweisen.

Die nach der Verseifung verbliebenen öligen Anteile wurden bei einem Druck von 15 mm in zwei Fraktionen zerlegt:

Fraktion IIIa. Sdp. 130—140°.
Fraktion IIIb. Sdp. 140—160°.

Analysen:

Fraktion IIIa:

0,1648 g Substanz: 0,4930 g CO_2 und 0,1632 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{24}O$:
C 81,6	81,8%
H 11,1	10,9%

Fraktion IIIb:

0,1553 g Substanz: 0,4666 g CO_2 und 0,1508 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{24}O$:
C 81,9	81,8%
H 10,9	10,9%

Die Anteile der Fraktion IIIa und IIIb bestehen demnach aus fast reinem Sesquiterpenalkohol.

Bei der Destillation der Fraktionen über metallischem Natrium wurde dementsprechend auch fast die ganze Oelmenge an das Metall gebunden; nur wenige Oeltropfen gingen bei der Destillation über. Aus den Natriumverbindungen wurde der Alkohol

durch Behandeln mit Wasser in Freiheit gesetzt, getrocknet und abermals destilliert.

Analyse des so gewonnenen reinen Produktes:

0,1040 g Substanz: 0,3119 g CO_2 und 0,1015 g H_2O.

Gefunden:

C 81,8%
H 10,9%

Der Sesquiterpenalkohol zeigte Rechtsdrehung. $\alpha_D + 5^0$. n_D 1,50208.

Für eine eingehendere Untersuchung des Sesquiterpenalkohols reichte die vorhandene reine Menge desselben nicht aus.

In dem ätherischen Oel von Piper camphoriferum C. D. C. sind demnach neben nicht weiter untersuchten Terpenen, Säuren und Phenolen im wesentlichen Kampfer (Japankampfer), Borneol und ein Sesquiterpenalkohol gefunden worden.

Das Verhältnis des Kampfers zum Borneol in diesem Maticoöl ist aller Wahrscheinlichkeit nach 2 : 1.

IV. Maticoöl von Piper lineatum Ruiz et Pavon.

Die sorgfältig ausgelesenen und aus einheitlichem Material bestehenden Blätter sind eilanzettlich (nicht schmal lanzettlich), ansehnlich gestielt, auf beiden Seiten glänzend, graugrün gefärbt, dünnlederig, auf der Unterseite, besonders an den Nerven, ziemlich dicht mit langen weißen Haaren besetzt. Die Fiedernerven entspringen unten am Mittelnerven, sind längsverlaufend und zueinander parallel (siehe Abbildung 3).

Der Gehalt an Oel betrug 0,44% (aus 2,17 kg Blättern wurden 9,5 g Oel unter eigener Aufsicht im Pharmazeutischen Institut destilliert).

Spezifisches Gewicht 0,958 bei 20°. $\alpha_D + 8^0 45'$.

Das Oel enthält keinen Kampfer und ist frei von Phenoläthern.

Analysen:

a) 0,1263 g Substanz: 0,3720 g CO_2 und 0,1225 g H_2O.
b) 0,1370 g Substanz: 0,4043 g CO_2 und 0,1319 g H_2O.

Gefunden:

	a)	b)
C	80,3	80,4%
H	10,8	10,8%

Bei der Destillation gingen die Hauptanteile des Oeles zwischen 140° und 160° bei 15 mm Druck über. Es besteht demnach wohl zum beträchtlichen Teil aus Sesquiterpenen. Zu einer genaueren Untersuchung reichte die Menge des Oeles nicht aus.

V. Maticoöl von Piper angustifolium var. Ossanum C. D. C.

Die Blätter sind lanzettlich, ansehnlich gestielt, beiderseits schwach glänzend, von grüner Farbe, lederig brüchig. Die Oberseite des Blattes ist mit kurzen, an der Basis verdickten starren Haaren dicht besetzt. Diese verleihen dem Blatte eine auffallende Rauhheit. Auf der Unterseite befinden sich lange, weiße, aber nicht so starre Haare in dichter Besetzung. Auch sind diese nicht auf die Nerven beschränkt. Die Anheftung der Fiedernerven ist eine ähnliche wie bei Piper camphoriferum.

Der Gehalt an Oel betrug 0,875% (400 g Blätter lieferten 3,5 g Oel; es wurde unter eigener Aufsicht im Pharmazeutischen Institut destilliert). Es enthält nur Spuren Phenoläther und schied bei der Destillation im Vakuum ein Kampfergemisch ab, das bei 195° schmolz und vermutlich aus Japankampfer und Borneol besteht. Auf eine genauere Untersuchung mußte angesichts der geringen Menge natürlich verzichtet werden.

Eine neue Sorte von Maticoblättern erhielt ich dann Ende des Jahres 1908 durch freundliche Vermittelung des Herrn Dr. G. Weigel in Hamburg. Ich hatte mich an denselben gewandt infolge eines von ihm in der „Pharmazeutischen Zentralhalle“[1]) veröffentlichten Artikels: „Neues vom Drogenmarkt“.

Weigel hatte hier das Auftauchen von neuen Maticoblättern im Handel mit folgenden Worten erwähnt:

„In neuerer Zeit kommen größere Mengen Maticoblätter in den Handel, die in Größe und Form von den bisher bekannten Arten abweichen. Sie besitzen zwar den für Matico charakteristischen äußeren Habitus, erreichen aber eine Größe bis zu 25 cm in der Länge und 18—20 cm in der Breite. In der Regel sind die Blätter etwa 18—20 cm lang und 12—15 cm breit, mit kräftigem, stark filzigem Stiel versehen, weniger zugespitzt als die handelsüblichen Blätter von Piper angustifolium, mehr oval-eiförmig oder umgekehrt herzförmig. Beim Zerreiben der trockenen Droge zwischen den Fingern macht sich ein salbeiähnlicher Geruch bemerkbar, der das bekannte Matico-

[1]) Pharm. Zentralh. 1908, No. 48 vom 26. Nov., S. 974.

kampfer-Aroma vermissen läßt. Von amerikanischer Seite wurden diese Blätter als von Piper Mandoni DC., einer in Peru heimischen Spezies, stammend bezeichnet. Es ist also im Handel mit Folia Matico jetzt besonders auf Gestalt und Größe derselben zu achten, zumal wenn es darauf ankommt, eine bestimmte Sorte zu liefern. Es ist vorgekommen, daß solche abweichende Blätter — wie beschrieben — z. B. von den amtlichen Untersuchungsanstalten der Vereinigten Staaten beanstandet worden sind, weil die amerikanische Pharmakopöe ausdrücklich nur die schmalen, lanzettförmigen, bis 15 cm langen und bis 4 cm breiten Blätter von Piper angustifolium vorschreibt."

Auf meine Bitte sandte mir Herr Dr. Weigel zwei Muster dieser Blätter, welche Herr Professor C. De Candolle bestimmte. Letzterer konnte aus Muster 1 drei verschiedene Spezies herauslesen:

a) Piper acutifolium Ruiz et Pavon var. subverbascifolium (s. weiter unten VI).

b) Eine unbekannte Piperart. Diese stellt ein sehr großes Blatt dar, stark bullat, an der Basis herzförmig, sehr lang gestielt, dünnlederig, stark brüchig, auf der Oberseite kahl, auf der Unterseite nur an den Nerven und Venen sehr dicht von langen, starren, gelblichen Borstenhaaren besetzt, die sich auch auf dem Blattstiel befinden. Die meisten Nerven entspringen in der Nähe der Blattbasis der Mittelrippe.

c) Diese Piperart ist identisch mit a, aber die Blätter sind an der Basis auf beiden Seiten abgerundet, herzförmig, nicht ungleichseitig ausgebildet, wie a. Das Muster bestand in der Hauptmasse aus dieser Piperart.

Muster 2 der Weigel'schen Sendung bestand im wesentlichen aus

Piper acutifolium
Ruiz et Pavon var. subverbascifolium.

Nach diesem Muster 2 verschaffte ich mir ein größeres Quantum, um daraus das ätherische Oel zu gewinnen. Die Sendung machte einen einheitlichen Eindruck. Aus der Gesamtmasse ließen sich indes in sehr geringer Menge Blätter herauslesen, die von C. De Candolle, wie folgt, bestimmt wurden:

a) Piper mollicomum Kunth.

Die Blätter sind dem Piper elongatum Vahl ähnlich, eilanzettlich, mit deutlich ausgebildeten Blattstielen, an der Basis schwach ungleichseitig entwickelt, schwach bullat, oberseits sehr dicht mit winzigen Haaren besetzt, unterseits weich filzig behaart, häutig, nicht glänzend, Farbe dunkelgrün (s. Abbildung 4).

b) Piper asperifolium Ruiz et Pavon.

Die vorliegenden Blätter sind dem Piper asperifolium R. et P. zweifellos nahe verwandt. Sie sind groß, eiförmig, langgestielt, an der Basis fast gleichseitig entwickelt, stark bullat, seidenglänzend auf der Oberfläche und mit kurzen, blasigen Haaren besetzt, die in eine scharfe Spitze auslaufen, deshalb sehr rauh, auf der Unterseite filzig behaart, schwach rauh. Farbe oberseits dunkelgrün, unterseits gelblich grün (s. Abbildung 5).

Es wurde darauf verzichtet, die geringen Beimengungen fremder Blätter aus der Hauptmasse auszulesen.

VI. Maticoöl von Piper acutifolium Ruiz et Pavon var. subverbascifolium, Blattbasis ungleich.

Die Blätter sind groß, eiförmig und lang zugespitzt. Blattbasis ungleichseitig entwickelt; die eine Blatthälfte kurz abgerundet, die andere zu einem großen abgerundeten Lappen entwickelt.

Das Blatt ist stark bullat, beiderseits matt, d. h. ohne Glanz, auf beiden Seiten ziemlich dicht mit kurzen weißen Haaren besetzt; Farbe graugrün, Fiedernerven stark, Venen außerordentlich engmaschig (s. Abbildung 6).

Aus 19 kg Blättern wurden 157 g Oel destilliert, das sind rund 0,8%.

Spezifisches Gewicht 1,10 bei 20°. α_D $-0°24'$, $[\alpha]_D$ $+0°21,8'$.

100 g Oel enthielten 1,5 g Säuren und Phenole. Aldehyde und Ketone waren nicht nachweisbar, ebensowenig Ester.

Das von Säuren und Phenolen befreite Oel wurde im Vakuum von 15 mm destilliert. Hierbei gaben 100 g Oel:

Fraktion I. Sdp. 70—148° = 5 g.
Fraktion II. Sdp. 148—153° = 11 g.
Fraktion III. Sdp. 153—160° = 80 g.

Es hinterblieben ca. 2 g verharzter Rückstand. Fraktion III wurde weiter zerlegt in

Fraktion IIIa. Sdp. 153—155° = 35 g.
Fraktion IIIb. Sdp. 155—158° = 43 g.

Methoxylbestimmungen im Originalöl und in den Fraktionen.

a) Originalöl.

0,2301 g Substanz: 0,3808 g AgJ, entsprechend 21,8% OCH_3.
0,2014 g Substanz: 0,3372 g AgJ, entsprechend 22,1% OCH_3.

b) Fraktion I. (Sdp. 70—148°.)
Kein Methoxyl nachweisbar.

c) Fraktion II. (Sdp. 148—153°.)
0,2584 g Substanz: 0,3055 g AgJ, entsprechend 15,6% OCH_3.
0,2532 g Substanz: 0,2970 g AgJ, entsprechend 15,5% OCH_3.

d) Fraktion IIIa. (Sdp. 153—155°.)
0,2052 g Substanz: 0,3468 g AgJ, entsprechend 22,3% OCH_3.
0,2041 g Substanz: 0,3479 g AgJ, entsprechend 22,5% OCH_3.

e) Fraktion IIIb. (Sdp. 155—158°.)
0,2954 g Substanz: 0,5882 g AgJ, entsprechend 26,3% OCH_3.
0,2213 g Substanz: 0,4409 g AgJ, entsprechend 26,3% OCH_3.

Fraktion I wurde in Chloroformlösung mit Nitrosylchlorid behandelt. Nach dem Verdünnen mit Alkohol schied sich ein krystallinischer Körper ab, der bei 111° und nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform und Alkohol bei 115° schmolz. Er gab mit Pinennitrosochlorid gemischt keine Schmelzpunktdepression, war also mit diesem identisch.

Durch gasförmigen Chlorwasserstoff wurde aus Fraktion I in guter Ausbeute Pinenhydrochlorid erhalten.

Beim Sättigen einer Lösung des Originalöles in Eisessig mit Brom krystallisierte aus dem Gemisch nach kurzem Stehenlassen in reichlichen Mengen Bromdillapioldibromid vom Schmelzpunkt 110° heraus.

Die Fraktionen IIIa und IIIb wurden mehrfach über Natrium destilliert, das Destillat jedesmal gekühlt und die abgeschiedenen Krystalle abgesaugt. Es gelang auf diese Weise aus 35 g Oel 21 g Rohkrystalle abzuscheiden, die nach mehrfachem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 44—45° schmolzen und sich mit Dillisapiol identisch erwiesen.

Methoxylbestimmungen:
0,2642 g Substanz: 0,5540 g AgJ, entsprechend 27,7% OCH_3.
0,2131 g Substanz: 0,4504 g AgJ, entsprechend 27,9% OCH_3.
Dillisapiol enthält 27,9% OCH_3.

Die Fraktion II (Sdp. 148—153°) bestand zum großen Teil aus einem Sesquiterpen. Obgleich nach mehrfachem Destillieren dieser Fraktion über Natrium und jedesmaligem Auskrystallisierenlassen des hierbei sich bildenden Dillisapiols das Oel fast konstant zwischen 147—149° bei 12 mm Druck überging, enthielt es trotzdem nicht zu vernachlässigende Mengen von Methoxyl. Zur Analyse wurden nur wenige Tropfen des Oeles bei 148° (bei 12 mm Druck) gesondert aufgefangen. Diese Anteile gaben im Zeisel'schen Apparate nur wenige Flocken Silberniederschlag.

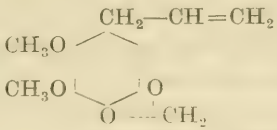
Analysen:

a) 0,1261 g Substanz: 0,4054 g CO_2 und 0,1293 g H_2O.
b) 0,1215 g Substanz: 0,3894 g CO_2 und 0,1268 g H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für
	a)	b)	$C_{15}H_{24}$:
C	87,67	87,4	88,2%
H	11,50	11,7	11,7%

Eine genauere Untersuchung des Sesquiterpens konnte aus Mangel an Material nicht vorgenommen werden.

In dem Oel der Blätter von Piper acutifolium Ruiz et Pavon var. subverbascifolium sind daher auf Grund vorstehender Untersuchung neben kleinen Mengen Säuren und Phenolen, Pinen und in größerer Menge Dillapiol



sowie ein Sesquiterpen nachgewiesen worden.

Während ich noch mit der Untersuchung des Oeles von Piper acutifolium Ruiz et Pavon var. subverbascifolium beschäftigt war, teilte mir die Firma Schimmel & Co in Miltitz mit, daß sie, ebenfalls durch Vermittelung des Herrn Dr. Weigel, in den Besitz eines Postens der Blätter von angeblich Piper Mandoni gelangt sei. Die Firma stellte mir das daraus durch Destillation gewonnene Oel freundlichst zur Verfügung und überwies mir auch ein Muster der Blätter, die zur Destillation gedient hatten. Der Augenschein deutete darauf hin, daß es sich wahrscheinlich um das Blattmaterial handelte, das mir von Herrn Dr. Weigel als Muster I (siehe oben) zugegangen war, und welches fast ausschließlich von Piper acutifolium herrührte, jedoch waren die Blätter von den von mir zur Destillation benutzten insofern verschieden, als die Blattbasis auf beiden Seiten abgerundet und herzförmige Gestalt besaß. Die chemische Untersuchung des Oeles belehrte mich denn auch, daß das Schimmel'sche Oel die gleichen Bestandteile enthielt, diese aber in anderem Mengenverhältnisse als das von mir destillierte.

VII. Maticoël von Piper acutifolium Ruiz et Pavon var. subverbascifolium, Blattbasis herzförmig.

Die Blätter sind den unter VI beschriebenen durchaus ähnlich, nur an der Blattbasis verschieden. Diese ist herzförmig (siehe Abbildung 7).

Casimir De Candolle ist der Ansicht, daß hier die unteren Blätter noch nicht blühender Exemplare von Piper acutifolium R. et P. var. subverbascifolium vorliegen.

Der Gehalt an Oel aus diesen Blättern wird von Schimmel & Co. zu 0,8% angegeben. Das von mir untersuchte Schimmel'sche Oel zeigte die folgenden Konstanten:

Spezifisches Gewicht 0,939 bei 20°. α_D + 0°24′: $[\alpha]_D$ + 0°25,5′.

Aus 200 g Oel wurden 2 g Säuren und Phenole ausgeschüttelt.

Methoxylbestimmungen:

0,2908 g Substanz: 0,0932 g AgJ, entsprechend 4,2% OCH_3.
0,3142 g Substanz: 0,0999 g AgJ, entsprechend 4,2% OCH_3.

Durch Behandeln im Kältegemisch ließen sich aus dem Oel feste bezw. krystallisierende Körper nicht abscheiden.

200 g des von Säuren und Phenolen befreiten Oeles ließen sich in folgende Fraktionen zerlegen:

Fraktion I.	Sdp. 50—150°	bei 80 mm	= 50 g.
Fraktion II.	Sdp. 130—155°	bei 22 mm	= 100 g.
Fraktion III.	Sdp. 155—165°	bei 22 mm	= 30 g.
Fraktion IV.	Sdp. 165—175°	bei 22 mm	= 7 g.

Es hinterblieben 4 g verharzter Rückstand.

Fraktion I wurde bei gewöhnlichem Druck fraktioniert. In den drei erhaltenen Destillaten (a. 150—160°, b. 160—170°, c. 170 bis 180°) konnte als Hauptbestandteil Pinen durch das Nitrosochlorid und das Chlorhydrat nachgewiesen werden. Die Verschiedenheiten des Siedepunktes rühren wahrscheinlich von einem beigemengten Terpenalkohol her, der durch Destillation von dem Terpen nicht zu trennen ist. Außer Pinen konnte ein anderes Terpen nicht beobachtet werden.

Zur Isolierung des vermuteten Terpenalkohols wurden die höchstsiedenden Anteile von Fraktion I zusammen mit den niedrigsiedenden Anteilen von Fraktion II mit metallischem Natrium behandelt, so lange dieses noch Einwirkung zeigte, und die Terpene sodann abdestilliert. Beim Anreiben des braunen, zähflüssigen Rückstandes mit Petroleumäther scheiden sich die Natriumalkoholate fest aus; sie werden im Exsikkator abfiltriert und mit Petroleumäther abgewaschen. Wasser zerlegt sie, und der bezw. die Alkohole scheiden sich als Oel ab.

Dasselbe zeigt den auffallend starken Geruch des betreffenden Maticoöles. Es liegt höchstwahrscheinlich ein einheitlicher Alkohol vor. Er siedet im Vakuum innerhalb zweier Grade (117—119° bei 11 mm). $n_D = 1{,}4714$.

Analysen:

a) 0,1598 g Substanz: 0,4629 g CO_2 und 0,1560 g H_2O.
b) 0,1232 g Substanz: 0,3577 g CO_2 und 0,1164 g H_2O.

	Gefunden: a)	b)	Berechnet für $C_{10}H_{16}O$:
C	79,0	79,1	79,0%
H	10,9	10,6	10,5%

Eine genauere Untersuchung dieses Terpenalkohols wird auf später verschoben.

Eine Probe der Fraktionen, die zur Gewinnung des Alkohols dienten, wurde mit Hydroxylaminchlorhydrat behandelt. Es ließen sich weder Aldehyde noch Ketone nachweisen. Desgleichen war ein Versuch zur Isolierung von Cineol, auf welches der Geruch der Anteile hindeutete, ohne Ergebnis.

Untersuchung der Fraktion II.
(Sdp. 130—155° bei 22 mm.)

Methoxylbestimmungen:

0,3142 g Substanz: 0,0666 g AgJ, entsprechend 2,8% OCH_3.
0,4144 g Substanz: 0,0784 g AgJ, entsprechend 2,5% OCH_3.

Nach der Siedetemperatur waren in Fraktion II Sesquiterpenanteile zu vermuten. Zur Isolierung des Sesquiterpens wurde die Fraktion zehnmal bei vermindertem Druck destilliert, und nur die möglichst konstant siedenden mittleren Anteile gelangten zur weiteren Behandlung: sie wurden so lange über Natrium destilliert, bis eine qualitative Prüfung nur noch Spuren von Methoxylkörpern ergab.

Das zur Untersuchung benutzte Sesquiterpen ging bei 11 mm Druck konstant bei 133—134° über.

Eigenschaften des Sesquiterpens.

Spezifisches Gewicht 0,916 bei 20°. α_D —10°50′. n_D 1,50542.

Analysen:

a) 0,1222 g Substanz: 0,3924 g CO_2 und 0,1293 g H_2O.
b) 0,1164 g Substanz: 0,3734 g CO_2 und 0,1205 g H_2O.

	Gefunden: a)	b)	Berechnet für $C_{15}H_{24}$:
C	87,5	87,4	88,2%
H	11,8	11,6	11,7%

Seinen Eigenschaften nach gehört das Sesquiterpen zu den bizyklischen Sesquiterpenen, doch ist es fraglich, ob nach der Be-

handlung, die es zum Zwecke der Reinigung erfahren hat, noch die ursprüngliche Konfiguration vorliegt.

Untersuchung der Fraktion III.

(Sdp. 155—165° bei 22 mm.)

Methoxylbestimmung:

0,2529 g Substanz: 0,2308 g AgJ, entsprechend 12% OCH_3.

Um möglichst methoxylreiche Anteile zu gewinnen, wurde Fraktion III mehrfach im Vakuum destilliert; die am niedrigsten siedenden Anteile wurden mit Fraktion II vereinigt. Es ließ sich jedoch das gewünschte Ergebnis nicht erzielen, denn die am Ende der Destillationen ausgeführte Methoxylbestimmung zeigte, daß der Methoxylgehalt nur unwesentlich gestiegen war.

Methoxylbestimmungen:

Nach zwei Destillationen:

0,2532 g Substanz: 0,2351 g AgJ, entsprechend 12,2% OCH_3.

Nach vier Destillationen:

0,2652 g Substanz: 0,2471 g AgJ, entsprechend 12,3% OCH_3.

Kältemittel schieden aus der Fraktion keine Krystalle ab; auch nach der Destillation eines Teiles dieser Fraktion über metallischem Natrium konnte kein Phenoläther in fester Form gewonnen werden.

Schließlich gelang es durch Bromieren der Fraktion und des mit Natrium behandelten Anteiles derselben und nach mühsamem Entfernen der äußerst fest anhaftenden dunklen Schmieren krystallisierte Bromderivate zu gewinnen, die nach häufigem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol und Petroleumäther bei 110 bezw. 115° schmolzen und sich hiernach, sowie auf Grund der vorgenommenen Methoxylbestimmungen als Bromdillapioldibromid bezw. Bromdillisapioldibromid[1] erwiesen.

Methoxylbestimmungen der Bromderivate:

a) Des bei 110° schmelzenden:

0,1735 g Substanz: 0,1735 g AgJ, entsprechend 13,2% OCH_3.

b) Des bei 115° schmelzenden:

0,1842 g Substanz: 0,1847 g AgJ, entsprechend 13,3% OCH_3.

Bromdillapioldibromid bezw. Bromdillisapioldibromid enthalten 13,4% OCH_3. Der Nachweis von Dillapiol in Fraktion III kann somit als erwiesen gelten.

Fraktion IV.

(Sdp. 165—175° bei 22 mm.)

Diese Fraktion ist tief dunkelgrün gefärbt und sehr dickflüssig und enthielt ersichtlich beträchtliche Mengen Verharzungsprodukte.

Methoxylbestimmung:
0,3254 g Substanz: 0,0986 g AgJ, entsprechend 4,0% OCH_3.

Auf die eingehendere Untersuchung der Fraktion IV und des Destillationsrückstandes wurde verzichtet.

In dem Oel der Blätter von Piper acutifolium Ruiz et Pavon var. subverbascifolium, Blattbasis herzförmig, sind daher auf Grund vorstehender Untersuchung neben kleinen Mengen Säuren und Phenolen nachgewiesen worden: ein Terpen (Pinen), ein Terpenalkohol $C_{10}H_{16}O$, ein Sesquiterpen (ca. 55% des Oeles bestehen hieraus) und Dillapiol. Bei der berechtigten Annahme, daß außer Dillapiol keine anderen Phenoläther in dem Oel enthalten sind, beträgt, unter Berücksichtigung der ermittelten Methoxylzahl desselben von 4,2%, der Gehalt des Oeles an Dillapiol[1]) nur $\frac{4,2 \cdot 100}{27,9} = 15\%$, während in dem Oel, welches aus vermutlich weiter entwickelten Blättern von Piper acutifolium Ruiz et Pavon var. subverbascifolium, also aus den einer späteren Vegetationsperiode entstammenden Blättern derselben Pflanze gewonnen wurde (s. Oel VI), nicht weniger als $\frac{22 \cdot 100}{27,9} = 78,8\%$ Dillapiol nachgewiesen werden konnten.

Bei der Ausführung der vorstehenden Arbeiten hat mich mein Assistent, Herr Dr. Winter, auf das Beste unterstützt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank sage.

Ergebnisse der vorliegenden Arbeit.

1. Die zurzeit im Handel vorkommenden ätherischen Maticoöle besitzen fast selten die gleiche oder eine ähnliche, sondern meist eine völlig verschiedene Zusammensetzung, weil zu ihrer Darstellung Blätter verschiedener Piperarten benutzt werden, deren Inhaltsstoffe erhebliche Abweichungen voneinander zeigen.

2. In der vorliegenden Arbeit ist die Zusammensetzung mehrerer Maticoöle bekannt gegeben worden, welche von einheitlichem und botanisch gut bestimmtem Blattmaterial abstammen.

3. Als bisher in Maticoölen nicht beobachtete Körper sind Japankampfer und Borneol von mir aufgefunden worden, deren reichliches Vorkommen in einer neuen Piperart Casimir

[1]) Die Methoxylzahl des Dillapiols ist 27,9.

De Candolle veranlaßt hat, derselben den Namen Piper camphoriferum C. D. C. zu geben.

4. Die früher in ätherischen Maticoölen vielfach beobachteten Körper Cineol, Petersilienapiol, Asaron, Maticokampfer konnten in den mir zur Untersuchung neuerdings vorliegenden und wohl bestimmten Maticoblättern bezw. deren ätherischen Oelen nicht aufgefunden werden.

5. Dillapiol, welches in der Neuzeit wiederholt in ätherischen Maticoölen entdeckt wurde, ist in besonders reichlicher Menge in dem Oel der Blätter von Piper acutifolium Ruiz et Pavon var. subverbascifolium enthalten.

6. Die Annahme Casimir De Candolle's, daß die Blätter von Piper acutifolium Ruiz et Pavon var. subverbascifolium mit herzförmiger Blattbasis die unteren Blätter noch nicht blühender Exemplare darstellen, läßt sich mit dem Ergebnis der chemischen Untersuchung sehr gut in Einklang bringen; denn es ist mehrfach beobachtet worden, daß Oele zur Blütezeit der Pflanzen reicher an Estern und anderen sauerstoffhaltigen Verbindungen sind als vor derselben. Und diese Feststellung konnte auch bei den sonst sehr ähnlichen Oelen VI und VII erbracht werden.

7. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit beweisen die Notwendigkeit, der Untersuchung ätherischer Oele eine genaue botanische bezw. pharmakognostische Prüfung des zur Destillation benutzten Pflanzenmaterials vorhergehen zu lassen, um wissenschaftlich einwandsfreie Resultate zu erzielen. Die Mitwirkung des Botanikers bezw. Pharmakognosten bei Lösung dieser Fragen sollte daher dem Chemiker, mehr als es bisher geschehen ist, nicht nur als erwünscht, sondern als unerläßlich erscheinen.

Verzeichnis der Abbildungen.

Abb. 1. Piper angustifolium Ruiz et Pavon.
A. Zweig mit Blüten in halber Größe.
B. Oberseite eines Blattes.
C. Unterseite eines Blattes.
Abb. 2. Piper camphoriferum C. D. C.
Abb. 3. Piper lineatum R. et P.
Abb. 4. Piper mollicomum Kunth.
Abb. 5. Piper spec., vermutlich Piper asperfolium R. et P.
Abb. 6. Piper acutifolium R. et P. var. subverbascifolium. Blattbasis ungleich.
Abb. 7. Piper acutifolium R. et P. var. subverbascifolium. Blattbasis herzförmig.

Mitteilungen aus dem pharmazeutischen Institute der Herzoglichen technischen Hochschule zu Braunschweig.
Von H. Beckurts.

Weitere Beiträge zur Kenntnis der arylsulfonierten Acetonitrile.

Ueber einige aus arylsulfonierten Acetonitrilen und aromatischen Aldehyden gebildete Kondensationsprodukte.

Von J. Tröger und H. Bremer.

(Eingegangen den 30. XI. 1909).

In einer früheren Arbeit von J. Tröger und A. Prochnow[1]) ist gezeigt worden, daß die arylsulfonierten Acetonitrile von der allgemeinen Formel: RSO_2CH_2CN sich mit aromatischen Aldehyden außerordentlich leicht kondensieren lassen, wenn man die Komponenten in wässerig-alkoholischer Suspension in Gegenwart eines Tropfens wässeriger Natronlauge bis zur Auflösung erhitzt und dann erkalten läßt. Eine bei Zusatz des Tropfens Natronlauge auftretende Gelbfärbung zeigt den Eintritt der Kondensation an. In der oben zitierten Abhandlung sind derartige Kondensationsprodukte aus Benzol-, p-Toluol-, β-Naphthalin- und p-Brombenzolsulfonacetonitril mit Benz-, Salicyl-, Anis-, p-Nitrobenz- und Zimmtaldehyd beschrieben. Durchweg ging die Kondensation, eine einzige Ausnahme abgerechnet, glatt vonstatten. Weitere in dieser Richtung ausgeführte Versuche haben nun gezeigt, daß nicht immer die Umsetzung eintritt oder wenigstens nicht zu gut faßbaren Produkten zu führen braucht, daß aber besonders der p-Dimethylamidobenzaldehyd sich durch hohe Kondensationsfähigkeit den oben genannten Nitrilen gegenüber auszeichnet und durchweg zu prächtig rot gefärbten, vorzüglich krystallisierenden Körpern führt. Die nachstehend beschriebenen Kondensationsprodukte bilden sich unter dem Einflusse

[1]) Journ. f. pr. Chem. (2), 78, 123—138.

eines Tropfens wässeriger Natronlauge aus den Komponenten nach folgender allgemeiner Reaktionsgleichung:

$$RSO_2.CH_2.CN + R.COH = R.CH:C(SO_2R).CN.$$

Benzolsulfonacetonitril und p-Dimethylamidobenzaldehyd. Wird das durch Umsetzung von benzolsulfinsaurem Salz mit Monochloracetonitril[1]) gewonnene Benzolsulfonacetonitril mit p-Dimethylamidobenzaldehyd in wässerig-alkoholischer Suspension unter Zusatz eines Tropfens wässeriger Natronlauge bis zur Auflösung der suspendierten Produkte erwärmt, so scheidet sich aus der filtrierten, stark gefärbten Lösung das p-Dimethylamidobenzalbenzolsulfonacetonitril (α-Benzolsulfon-β, p-dimethylamidozimmtsäurenitril), $C_{17}H_{16}N_2SO_2 = (CH_3)_2N.C_6H_4.CH:C(SO_2C_6H_5)CN$ in schönen roten, blau fluoreszierenden Nadeln vom Schmelzpunkt 194° ab.

1. 0,09875 g Substanz gaben 0,0752 g $BaSO_4$, entsprechend 10,46% S.

2. 0,1645 g Substanz gaben 12,5 ccm N bei 19° und 765 mm, entsprechend 8,94% N.

Berechnet auf die Formel $C_{17}H_{16}N_2SO_2$:	Gefunden: 1.	2.
S = 10,25	10,46%	—
N = 8,97	—	8,94%

Benzolsulfonacetonitril und Cuminol. Beide Komponenten geben in der oben erwähnten Weise das Cuminalbenzolsulfonacetonitril (α-Benzolsulfon-β-isopropylzimmtsäurenitril), $C_{18}H_{17}.NSO_2 = C_3H_7.C_6H_4CH:C(SO_2C_6H_5)CN$. Das Nitril krystallisiert in starken, hellgelben Nadeln, die bei 78° schmelzen.

0,0805 g Substanz gaben 0,0675 g $BaSO_4$, entsprechend 10,37% S.

Berechnet auf die Formel $C_{18}H_{17}NSO_2$:	Gefunden:
S = 10,29	10,37%

Benzolsulfonacetonitril und p-Oxybenzaldehyd. Die Einwirkung des Aldehyds auf das Nitril in Gegenwart eines Tropfens Natronlauge führt zu dem p-Oxybenzalbenzolsulfonacetonitril (α-Benzolsulfon-β, p-oxyzimmtsäurenitril), $C_{15}H_{11}NSO_3 = OH.C_6H_4CH:C(CN)SO_2C_6H_5$. Das Kondensationsprodukt bildet gelblich weiße, bei 214° schmelzende Krystalle.

[1]) Ueber die Darstellung dieses sowie der anderen in dieser Arbeit genannten Nitrile vergleiche J. Tröger und W. Hille, Journ. f. pr. Chem. (2), 71, 201—235.

0,0945 g Substanz gaben 0,11975 g $BaSO_4$, entsprechend 11,09% S.

Berechnet auf die Formel $C_{15}H_{11}NSO_3$:	Gefunden:
S = 11,23	11,09%

β-Naphthalinsulfonacetonitril und p-Dimethylamidobenzaldehyd. Das mittels Natronlauge gewonnene Kondensationsprodukt, das p-Dimethylamidobenzal-β-naphthylsulfonacetonitril (α, (β)-Naphthylsulfon-β, p-dimethylamidozimmtsäurenitril), bildet rote, treppenförmig angeordnete, bei 197° schmelzende Krystalle und entspricht der Formel $C_{21}H_{18}N_2SO_2$ = $(CH_3)_2N.C_6H_4.CH:C(SO_2C_{10}H_7)CN$.

0,2903 g Substanz gaben 18,2 ccm Stickstoff bei 18° und 765 mm, entsprechend 7,40% N.

Berechnet auf die Formel $C_{21}H_{18}N_2SO_2$:	Gefunden:
N = 7,73	7,40%

β-Naphthalinsulfonacetonitril und Cuminol. Das Cuminal-β-naphthylsulfonacetonitril (α, (β)-Naphthylsulfon-β-isopropylzimmtsäurenitril) $C_{22}H_{19}NSO_2$ = $C_3H_7.C_6H_4CH:C(SO_2C_{10}H_7)CN$ bildet große, bei 146° schmelzende Prismen.

0,13875 g Substanz gaben 4,5 ccm N bei 23° und 767 mm, entsprechend 3,77% N.

Berechnet auf die Formel $C_{22}H_{19}NSO_2$:	Gefunden:
N = 3,88	3,77%

β-Naphthalinsulfonacetonitril und p-Oxybenzaldehyd. Das durch Umsetzung dieser Komponenten erhaltene p-Oxybenzal-β-naphthylsulfonacetonitril (α-(β)-Naphthylsulfon-β, p-oxyzimmtsäurenitril) bildet lockere gelbe, bei 157° schmelzende Krystalle und entspricht der Formel $C_{19}H_{13}NSO_3$ = $OH.C_6H_4.CH:C(SO_2C_{10}H_7)CN$.

0,0268 g Substanz gaben 0,01891 g $BaSO_4$ oder 9,69% S.

Berechnet auf die Formel $C_{19}H_{13}NSO_3$:	Gefunden:
S = 9,55	9,69%

p-Chlorbenzolsulfonacetonitril und p-Dimethylamidobenzaldehyd kondensieren sich mit Natronlauge zu p-Dimethylamidobenzal-p-chlorbenzolsulfonacetonitril (p-Chlorbenzolsulfon-β, p-dimethylamidozimmtsäurenitril), $C_{17}H_{15}N_2SO_2Cl$ = $(CH_3)_2NC_6H_4.CH:C(SO_2C_6H_4Cl)CN$. Das Kondensationsprodukt krystallisiert in roten, bei 245—246° schmelzenden Rhomboedern.

1. 0,1410 g Substanz gaben 0,549 g AgCl, entsprechend 9,63% Cl.
2. 0,0805 g Substanz gaben 0,055 g $BaSO_4$, entsprechend 9,38% S.

Berechnet auf die Formel $C_{17}H_{15}N_2SO_2Cl$:	Gefunden: 1.	2.
Cl = 10,24	9,63%	—
S = 9,24	—	9,38%

p-Chlorbenzolsulfonacetonitril und p-Oxybenzaldehyd kondensieren sich zu p-Oxybenzal-p-chlorbenzolsulfonacetonitril (p-Chlorbenzolsulfon-β, p-Oxyzimmtsäurenitril), $C_{15}H_{10}NSO_3Cl$ = $OH.C_6H_4CH:C(SO_2C_6H_4Cl).CN$. Das Nitril bildet gelbe, bei 154 bis 156° schmelzende Prismen.

1. 0,0815 g Substanz gaben 0,0356 g AgCl, entsprechend 10,80% Cl.
2. 0,11575 g Substanz gaben 4,7 ccm N bei 19° und 765 mm, entsprechend 4,76% N.

Berechnet auf die Formel $C_{15}H_{10}NSO_3Cl$:	Gefunden: 1.	2.
Cl = 11,11	10,80%	—
N = 4,38	—	4,76%

p-Toluolsulfonacetonitril- und p-Dimethylamidobenzaldehyd kondensieren sich zu p-Dimethylamidobenzal-p-toluolsulfonacetonitril (p-Toluolsulfon-β, p-dimethylamidozimmtsäurenitril ($C_{18}H_{18}N_2SO_2$ = $(CH_3)_2N.C_6H_4CH:C(SO_2C_7H_7).CN$, rote, blau fluoreszierende, bei 217° schmelzende Krystalle.

0,0545 g Substanz gaben 0,03875 g $BaSO_4$, entsprechend 9,76% S.

Berechnet auf die Formel $C_{18}H_{18}N_2SO_2$:	Gefunden:
S = 9,846%	9,76%

p-Toluolsulfonacetonitril und p-Oxybenzaldehyd kondensieren sich zu p-Oxybenzal-p-toluolsulfonacetonitril (p-Toluolsulfon-β, p-oxyzimmtsäurenitril), gelbe, bei 133—135° schmelzende Blättchen von der Zusammensetzung $C_{16}H_{13}NSO_3$ = $OH.C_6H_4CH:C(SO_2C_7H_7)CN$.

0,06275 g Substanz gaben 0,04806 g $BaSO_4$, entsprechend 10,52% S.

Berechnet auf die Formel $C_{16}H_{13}NSO_3$:	Gefunden:
S = 10,70	10,52%

p-Brombenzolsulfonacetonitril und p-Dimethylamidobenzaldehyd kondensieren sich zu p-Dimethylamidobenzal-p-brombenzolsulfonacetonitril, rote, bläulich schimmernde, bei 240—241° schmelzende Stäbchen von der Zusammensetzung $C_{17}H_{15}N_2SO_2Br$ = $(CH_3)_2N.C_6H_4CH:C(SO_2C_6H_4Br)CN$.

0,08525 g Substanz gaben 0,04085 g AgBr, entsprechend 20,32% Br.

Berechnet auf die Formel $C_{17}H_{15}N_2SO_2Br$:	Gefunden:
Br = 20,46%	20,32%

p-Brombenzolsulfonacetonitril und p-Oxybenzaldehyd kondensieren sich zu p-Oxybenzal-p-brombenzolsulfonacetonitril, gelbe, bei 166° schmelzende Prismen von der Zusammensetzung $C_{15}H_{10}NSO_3Br$ = $OH.C_6H_4CH:C(SO_2C_6H_4Br)CN$.

0,0652 g Substanz gaben 0,0430 g $BaSO_4$, entsprechend 8,8% S.

Berechnet auf die Formel $C_{15}H_{10}NSO_3Br$:	Gefunden:
S = 8,8	8,8%

Das aus p-Jodbenzolsulfonacetonitril und p-Dimethylamidobenzaldehyd erhaltene p-Dimethylamidobenzal-p-jodbenzolsulfonacetonitril, $(CH_3)_2NC_6H_4CH:C(SO_2C_6H_4J)CN$, bildet rubinrote, bläulich schimmernde Krystalle (aus Alkohol + Essigäther) vom Schmelzpunkt 222°.

Pseudocumolsulfonacetonitril kondensiert sich mit p-Dimethylamidobenzaldehyd zu p-Dimethylamidobenzalpseudocumolsulfonacetonitril, $C_{20}H_{22}N_2SO_2$ = $(CH_3)_2NC_6H_4CH:C(SO_2C_6H_2[CH_3]_3)CN$, blaßrote, bei 192° schmelzende Stäbchen.

0,056 g Substanz gaben 0,03581 g $BaSO_4$, entsprechend 8,8% S.

Berechnet auf die Formel $C_{20}H_{22}N_2SO_2$:	Gefunden:
S = 9,04	8,8%

Pseudocumolsulfonacetonitril und p-Oxybenzaldehyd kondensieren sich zu p-Oxybenzalpseudocumolsulfonacetonitril, gelbe, bei 181° schmelzende Prismen von der Zusammensetzung $C_{17}H_{17}NSO_3$ = $OH.C_6H_4CH:C(SO_2C_6H_2[CH_3]_3)CN$.

Ueber die Beweglichkeit der Wasserstoffatome der Methylengruppe von Verbindungen der allgemeinen Formeln: $RSO_2\overset{*}{C}H_2CN$, $RSO_2\overset{*}{C}H_2CONH_2$, $RSO_2\overset{*}{C}H_2COOC_2H_5$.

Von J. Tröger und E. Lux.

(Eingegangen den 30. XI. 1909.)

A. Rössing[1]) hat als erster auf die Analogie zwischen Ketonsäuren und Sulfonkarbonsäuren hingewiesen; er hat besonders eine β-Sulfonkarbonsäure, nämlich die Benzolsulfonessigsäure $C_6H_5SO_2CH_2COOH$ einerseits und Acetessigsäure andererseits in ihrem Verhalten gegen verschiedene Reagentien verglichen und unter anderem gefunden, daß der Ketonspaltung der Acetessigsäure eine Sulfonspaltung der Sulfonkarbonsäure entspricht. Ferner fand Engelhardt[2]), daß die Einwirkung von Halogenen bei den Sulfonkarbonsäuren halogensubstituiertes Sulfon gibt, während bei Acetessigsäure halogensubstituiertes Keton entsteht. Dürfte man aus diesen Versuchsergebnissen Schlüsse ziehen auf eine vollständige Analogie der Verbindungen dieser beiden Körperklassen, so wäre ohne weiteres die Existenz einer dem Natracetessigester entsprechenden Natriumverbindung des Arylsulfonessigesters, nämlich des Natriumarylsulfonessigesters, anzunehmen. R. Otto und A. Rössing[3]) versuchten auch, wahrscheinlich von demselben Gedanken geleitet, diese Ester herzustellen; jedoch ohne Erfolg. Dagegen gelang dieser Versuch den amerikanischen Forschern A. Michael und A. M. Comey[4]). Sie konnten die gesuchte Verbindung isolieren und auch Alkylgruppen einführen. Dadurch erbrachten sie einen weiteren Beweis für die Analogie zwischen Arylsulfonessigester und Acetessigester; gleichzeitig bewiesen sie damit aber auch, daß die RSO_2-Gruppe zusammen mit der Karboxäthylgruppe genau denselben Einfluß auf die benachbarte CH_2-Gruppe ausübt wie die COR-Gruppe vereint mit der

[1]) J. pr. Ch. (II), 41, 369—396.

[2]) J. pr. Ch. (II), 40, 540.

[3]) B. 22, 1447.

[4]) Am. Chem. Journ. 5, 116—119 und 7, 65—71. J. pr. Ch. (II), 60, 96.

$COOC_2H_5$-Gruppe, nämlich die Wasserstoffatome dieser CH_2-Gruppe leicht beweglich macht, so daß sie durch Natrium sowohl wie durch Alkyle leicht ersetzt werden können.

Nachdem so durch diese Arbeiten von Rössing einerseits und Michael und Comey andererseits eine vollkommene Analogie zwischen Acet- und Arylsulfonessigester bewiesen war, war es des weiteren von Interesse, den Einfluß zu studieren, den die Atomkomplexe, welche in den Arylsulfonacetonitrilen und Arylsulfonacetamiden die Methylengruppe umgeben, auf die Beweglichkeit der Wasserstoffatome dieser Gruppe ausüben. Derartige Verbindungen sind zuerst von J. Troeger und Hille[1]) durch Einwirkung von arylsulfinsauren Salzen auf Monochloracetonitril bezw. auf Monochloracetamid als vorzüglich krystallisierende Körper erhalten worden. An solchen Nitrilen von der allgemeinen Formel RSO_2CH_2CN wurde festgestellt, daß sie sich, obwohl sie in kaltem Wasser äußerst schwer löslich sind, in wässeriger Natronlauge sehr leicht in der Kälte auflösen und aus dieser Lösung in Aetzalkalien selbst nach anhaltendem Kochen durch schwache oder starke Säuren in unveränderter Form krystallinisch zurückerhalten werden können. Die Alkalilöslichkeit solcher Nitrile und ihre große Widerstandsfähigkeit, die sie der Verseifung entgegensetzen, spricht für einen Ersatz der Wasserstoffatome der CH_2-Gruppe durch Natrium und für die Beweglichkeit der Wasserstoffatome dieser Gruppe, die durch die RSO_2-Gruppe einerseits und durch die CN-Gruppe andererseits bedingt sein muß. Es liegen somit in den Arylsulfonacetonitrilen Analoga von Acetessigester, Cyanessigester, sowie auch vom Benzylcyanid vor. In diesen Nitrilen lassen sich die Wasserstoffatome der Methylengruppe genau so durch Alkoholradikale ersetzen, wie dies bei dem Acet- und Cyanessigester der Fall ist. Vergleicht man die nachstehenden Formeln, in denen die beweglichen Wasserstoffatome durch ein Sternchen bezeichnet sind, miteinander,

RSO_2CH_2CN	RCO_2CH_2CN	$RCO_2CH_2COCH_3$	$C_6H_5CH_2CN$
Arylsulfonacetonitril	Cyanessigester	Acetessigester	Benzylcyanid

so ergibt sich, daß die RSO_2-Gruppe in den arylsulfonierten Acetonitrilen im Verein mit der CN-Gruppe eine ähnliche Wirkung auf die Wasserstoffatome der Methylengruppe ausüben wie beim Cyanessigester die Gruppen RCO_2 und CN. Es liegt hier ein weiteres Beispiel für die Analogie von Schwefel- und Kohlenstoffverbindungen

[1]) J. pr. Ch. (II), 71, 201—202.

vor, d. h. ersetzt man im Cyanessigester das Kohlenstoffatom der RCO_2-Gruppe durch S, so gelangt man zu schwefelhaltigen Verbindungen, die sich in vieler Beziehung dem Cyanessigester analog verhalten. Es sind aber weiterhin diese Arylsulfonacetonitrile Analoga vom Acetessigester, in dem ein Säureradikal und eine Karboxäthylgruppe die Beweglichkeit der Wasserstoffatome der CH_2-Gruppe bedingen. Vergleicht man nun diese genannten Nitrile mit dem Acetessigester, so sieht man, daß das Sulfonradikal RSO_2 die Rolle des Säureradikals COR und die CN-Gruppe die Rolle von RCO_2 übernimmt. Die Gruppen RSO_2 und CN, welche CH_2 umgeben, üben daher auf die Beweglichkeit der Wasserstoffatome der CH_2-Gruppe denselben Einfluß aus, als wenn die Methylengruppe von CN und RCO_2 einerseits oder von COR und RCO_2 andererseits umgeben ist. Es läßt sich aber schließlich auch noch eine Analogie zwischen Arylsulfonacetonitrilen und dem Benzylcyanid konstatieren. Wie J. Tröger und A. Prochnow[1]) gezeigt haben, verhalten sich genannte Verbindungen gegenüber der Einwirkung von Amylnitrit und Natriumäthylat vollkommen analog, indem in ihnen die beiden Wasserstoffatome der CH_2-Gruppe durch den Oximrest NOH ersetzt werden. Mit Aldehyden unter dem Einfluß von wenig Natronlauge kondensieren sich sowohl Benzylcyanid als auch Arylsulfonacetonitrile und liefern Abkömmlinge von Zimmtsäurenitrilen, welche trotz ihrer doppelten Bindung die Fähigkeit verloren haben, Brom zu addieren. Das gleiche Verhalten der Arylsulfonacetonitrile und des Benzylcyanids gegenüber salpetriger Säure einerseits und Aldehyden andererseits beweist, daß die Gruppe RSO_2 einen ähnlichen Einfluß vereint mit der Gruppe CN auf die CH_2-Gruppe ausübt, wie im Benzylcyanid die Phenylgruppe. Es sollte nun in der vorliegenden Arbeit der Einfluß verschiedener Gruppen (x = COOR, $CONH_2$, CN) auf die Beweglichkeit der Wasserstoffatome der Methylengruppe in Verbindungen von der allgemeinen Formel $RSO_2CH_2(x)$ geprüft werden. Zu diesem Zwecke wurde das Verhalten der Arylsulfonessigester, der Arylsulfonacetonitrile und der Arylsulfonacetamide verschiedenen Reagentien gegenüber geprüft. Besonders die zuletzt genannten arylsulfonierten Acetamide wurden in den Rahmen der Untersuchung hineingezogen, nachdem durch die Arbeiten von J. Tröger und B. Lindner[2]) der Beweis erbracht war, daß in den durch Anlagerung von H_2S an Arylsulfon-

[1]) J. pr. Ch. (II), 78, 123 ff.
[2]) J. pr. Ch. (II), 78, 1 ff.

acetonitrile entstehenden Arylsulfonthioacetamiden $RSO_2CH_2CSNH_2$ der Wasserstoff der CH_2-Gruppe nicht mehr durch Alkalimetalle oder Alkoholradikale ersetzbar ist. Da nun solche Thioacetamide, die keine Natriumverbindungen im Sinne des Acet- oder Cyanessigesters bilden, trotzdem in Alkalilauge löslich sind und aus solchen Lösungen durch schwache oder starke Säuren wieder ausgefällt werden können, so gibt es für die Alkalilöslichkeit derselben nur die Erklärung, daß es sich in ihnen um eine sogenannte Pseudoform, $RSO_2CH_2C\begin{matrix}\diagup SH\\ \diagdown\!\!\!\diagdown NH\end{matrix}$, handelt, in der der Wasserstoff der SH-Gruppe durch Alkali ersetzt werden kann. Solche Alkaliverbindungen sind von J. Tröger und B. Lindner[1]) dargestellt und analysiert worden. Sie konnten zwar nicht durch Einwirkung von Benzylchlorid in entsprechende Thioäther übergeführt werden, da solche vermutlich wenig existenzfähig sind, doch spricht das bei Einwirkung von Benzylchlorid auf solche Natriumsalze sich bildende Benzylsulfid einerseits und die Existenzfähigkeit von wohlcharakterisierten Natriumverbindungen andererseits dafür, daß nur der Wasserstoff der SH-Gruppe es sein kann, der bei der Alkalilöslichkeit der Thioacetamide in Betracht kommt. Bei den Arylsulfonacetamiden, in denen H_2O-Additionsprodukte der Nitrile vorliegen, ist eine analoge Pseudoform ausgeschlossen, womit auch die Alkaliunlöslichkeit solcher Amide in Einklang steht. Es war nun von Interesse zu erfahren, inwieweit die $CONH_2$-Gruppe vereint mit der Gruppe RSO_2 die Beweglichkeit der Wasserstoffatome der CH_2-Gruppe beeinflußt. Vorauszusehen war, daß $CONH_2$ nicht mehr wie CN wirken könne und auch in mancher Beziehung einen schwächeren Einfluß als COOR ausüben würde. Diese Annahme hat sich bestätigt, wie das Verhalten der arylsulfonierten Acetonitrile, Amide und Ester 1. gegen Alkalien, 2. gegen Halogenalkyle und Alkali, 3. gegen Amylnitrit und Natriumäthylat, 4. gegen Aldehyde in Gegenwart von Alkali beweist. Es sollte des weiteren die Frage entschieden werden, ob es gelingt, in den durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Arylsulfonacetonitrile entstehenden Oximen die NOH-Gruppe gegen O auszutauschen. Wäre das praktisch möglich gewesen, so hätte man von den Nitrilen RSO_2CH_2CN ausgehend, über ihre Oxime $RSO_2C(NOH)CN$ zu arylsulfonierten Ketonnitrilen RSO_2COCN gelangen müssen. Diese Frage konnte vorläufig experimentell noch nicht erledigt werden, da bei Einwirkung von Säuren auf solche Oxime scheinbar weiter-

[1]) J. pr. Ch. (II), 78, 17 ff.

gehende Zersetzungsprodukte entstehen. Wohl aber gelang es, durch Einwirkung von Brom die Isonitrosogruppe in derartigen Oximen gegen Br_2 auszutauschen und ist 5. auch das eigentümliche Verhalten der drei oben genannten Körperklassen gegen Brom im experimentellen Teil der Arbeit berücksichtigt worden. Soweit auf frühere Arbeiten zurückgegriffen werden konnte, ist dies geschehen und es sind Versuchsergebnisse früherer Arbeiten zum Vergleich der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Produkte herangezogen worden.

Experimenteller Teil.

Verhalten der Arylsulfonacetonitrile, Arylsulfonacetamide, Arylsulfonessigsäuren und Arylsulfonessigester gegen Alkalien.

Alle bisher von früheren Autoren hergestellten Acetonitrile lösen sich glatt in kalter verdünnter Natronlauge auf und werden selbst nach längerem Erhitzen mit schwachen Säuren (CO_2), wie mit starken (HCl) in unveränderter Form krystallinisch abgeschieden. Es lassen sich aber auch von solchen Nitrilen feste Natriumverbindungen, $RSO_2CHNaCN$, darstellen, wenn man Nitrile in Alkohol gelöst, mit einem Molekül Natriumäthylat und hierauf mit wasserfreiem Aether versetzt. Derartige Mononatriumverbindungen sind von Tröger und Vasterling[1]) bei p-Chlor- und p-Bromacetonitril dargestellt und analysiert. Auffallend an den Nitrilen ist die große Widerstandsfähigkeit, welche sie verseifenden Mitteln gegenüber zeigen. Während arylsulfonierte Essigsäureester, wie Tröger und Chr. Budde[2]) nachgewiesen haben, schon durch kalte verdünnte Natronlauge glatt zu Natriumsalzen der Arylsulfonessigsäuren verseift werden, gelingt bei den Arylsulfonacetonitrilen selbst bei langem Kochen mit Alkalien eine derartige Verseifung nicht und wird erst erreicht, wenn man die in Eisessig gelösten Nitrile einen Tag lang mit rauchender Salzsäure im Rohr erhitzt. Auf diese Weise wurde Benzol-, p-Brombenzol- und Naphthalinsulfonessigsäure aus den zugehörigen Nitrilen gewonnen. Noch größer werden die Schwierigkeiten bei der Verseifung, wenn man von homologen Acetonitrilen, $RSO_2C(R)_2CN$, ausgeht.

Arylsulfonacetamide lösen sich nicht mehr in Natronlauge auf. Durch Anlagerung von H_2O an die CN-Gruppe und durch den Uebergang derselben in die $CONH_2$-Gruppe ist scheinbar die

[1]) J. pr. Ch. (II), 72, 336 ff.
[2]) J. pr. Ch. (II), 66, 130.

Beweglichkeit der Wasserstoffatome der CH_2-Gruppe Alkalien gegenüber abgeschwächt.

Die Einwirkung von Alkalien auf Arylsulfonessigsäure schließlich führt unter Abspaltung von CO_2 zu Sulfon, RSO_2R, und die Einwirkung von Alkalien auf Arylsulfonessigester zu Verbindungen, bei denen an Stelle des Wasserstoffs der Methylengruppe in arylsulfonierten Essigestern Natrium getreten ist: $RSO_2CNa_2COOC_2H_5$.

Alle experimentell geprüften Arylsulfonacetamide geben aber auch mit C_2H_5ONa in alkoholischer Lösung keine Natriumverbindungen, wie das z. B. Cyanacetamid[1]) tut. Selbst in Gegenwart von viel Alkohol und C_2H_5ONa werden die Amide in der Kälte nur unvollständig gelöst, in der Wärme verseift.

Verhalten der arylsulfonierten Acetonitrile, Acetamide und Essigester gegen Halogenalkyl und Alkali.

Bei den Arylsulfonessigestern gelingt der Ersatz der Wasserstoffatome der Methylengruppe durch Alkoholradikale, die vergeblich von Rössing und Otto versucht wurden, wie Michael und Comey gezeigt haben. Keinerlei Schwierigkeiten bietet die Einführung von Alkoholradikalen in Arylsulfonacetonitrile. Nur hat es bisher nicht gelingen wollen, in der CH_2-Gruppe nur ein Radikal gegen Wasserstoff auszutauschen. Die Darstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel $RSO_2C(R)_2CN$ erfolgt glatt, wenn man auf die alkoholische Lösung die für zwei Atome Natrium berechnete Menge Natriumäthylat und die für zwei Moleküle berechnete Menge Halogenalkyl zufügt und längere Zeit die Komponenten in der Wärme aufeinander einwirken läßt. Versuche, zu monoalkylierten Verbindungen zu gelangen, deren Darstellung durch Einwirkung von Halogenalkylen auf feste, in Aether suspendierte oder in Alkohol gelöste Mononatriumverbindungen erreicht werden sollte, haben den erwünschten Erfolg nicht gehabt, da in Aethersuspension keine Reaktion stattfand und in alkoholischer Lösung Produkte erhalten wurden, die vermutlich Gemische von mono- und dialkylierten Nitrilen darstellen. Wie schon oben erwähnt, ist bei den dialkylierten Arylsulfonacetonitrilen die große Widerstandsfähigkeit auffallend, die sie bei der Verseifung zeigen, so daß man selbst unter Bedingungen, bei denen eine Verseifung der einfachen Arylsulfonacetonitrile stattfindet, keine oder nur partielle Verseifung beobachtet.

[1]) Gazz. chim. ital. 32, II., 360.

Bei Arylsulfonacetamiden gelang die Darstellung von alkylierten Verbindungen nicht, da bei Einwirkung des Alkalis die $CONH_2$-Gruppe eine Verseifung erfuhr.

Verhalten der arylsulfonierten Acetonitrile, Acetamide und Essigester gegen Amylnitrit und Natriumäthylat.

Wie in der Einleitung schon hervorgehoben, lassen sich die Arylsulfonacetonitrile und die Arylsulfonacetamide mit den genannten Reagentien glatt umsetzen; Arylsulfonessigester erleiden durch das Natriumäthylat eine Verseifung der $COOC_2H_5$-Gruppe zu COONa, während das Amylnitrit überhaupt nicht in Reaktion tritt. Die ersten Versuche über die Einwirkung von Amylnitrit und Natriumäthylat auf obige Nitrile liegen von J. Tröger und Prochnow vor. Im Anschluß an diese Versuche wurden weitere Oxime von der allgemeinen Formel $RSO_2C(NOH)CN$ dargestellt, desgleichen deren Natrium-, Blei- und Silbersalze, sowie Aether und Ester.

Kondensation von arylsulfonierten Acetonitrilen mit Amylnitrit und Natriumäthylat.

Ein Molekül des betreffenden arylsulfonierten Acetonitrils und die einem Natriumatom entsprechende Menge Natrium wurden in wenig Alkohol gelöst und mit einem Molekül frisch destilliertem Amylnitrit zusammengegeben. Bei genügender Konzentration scheidet sich das betreffende Natriumsalz schon bei Zimmertemperatur, ja sogar schon in der Wärme ab, bei geringerer Konzentration wird dasselbe Produkt bei 12—24stündigem Stehen auf Eis erhalten. Die isolierten Natriumsalze sind durchweg gelb gefärbte, amorphe in Wasser und verdünntem Weingeist leicht, in absolutem Alkohol schwer lösliche und in Aether unlösliche Produkte. Der gesammelte Niederschlag derselben wurde deshalb zunächst mit wenig absolutem Alkohol und dann mit Aether gewaschen, getrocknet und analysiert.

Natriumverbindung (des Oxims des p-Chlorbenzolsulfonformylcyanids, $C_6H_4ClSO_2C(NONa)CN$.

Gelbes Pulver.

0,1984 g Substanz lieferten 0,0534 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_8H_4ClSO_3N_2Na$:	Gefunden:
Na = 8,65	8,73%

Natriumverbindung des Oxims vom p-Jodbenzolsulfonformylcyanid,
$C_6H_4JSO_2C(NONa)CN$.

Gelbes Pulver.

0,2414 g Substanz gaben 0,0464 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_8H_4JSO_3N_2Na$:	Gefunden:
Na = 6,43	6,21%

Natriumverbindung des Oxims vom Anisolsulfonformylcyanid,
$C_6H_4(OCH_3)SO_2C(NONa)CN$.

Gelbes Pulver.

0,1358 g Substanz gaben 0,0376 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_9H_7O_4SN_2Na$:	Gefunden:
Na = 8,79	8,98%

Natriumverbindung des Oxims vom Phenetolsulfonformylcyanid,
$C_6H_4(OC_2H_5)SO_2C(NONa)CN$.

Gelbes Pulver.

0,2432 g Substanz gaben 0,0640 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{10}H_9O_4SN_2Na$:	Gefunden:
Na = 8,35	8,53%

Darstellung der freien Oxime.

Zerlegt man die soeben beschriebenen Natriumverbindungen in wässeriger Lösung mit Essig- oder Salzsäure, so kann man aus dieser Lösung die freien Oxime ausäthern und durch Umkrystallisieren aus stark verdünntem Alkohol oder Wasser analysenrein erhalten. Die auf diese Weise gewonnenen freien Oxime sind durchweg rein weiß und lösen sich in Alkalien unter Bildung von gelbgefärbten Alkalisalzen.

Oxim des p-Chlorbenzolsulfonformylcyanids,
$C_6H_4SO_2C(NOH)CN$.

Weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 147°.

0,2366 g Substanz gaben 0,3406 g CO_2 und 0,046 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_5ClSO_3N_2$:	Gefunden:
C = 39,25	39,25%
H = 2,06	2,22%

Oxim vom p-Jodbenzolsulfonformylcyanid,
$C_6H_4JSO_2C(NOH)CN$.

Nadeln vom Schmelzpunkt 171°.

0,2016 g Substanz gaben 0,2100 g CO_2 und 0,0306 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_5JSO_3N_2$:	Gefunden:
C = 28,56	28,41%
H = 1,50	1,70%

Oxim vom p-Anisolsulfonformylcyanid,
$C_6H_4(OCH_3)SO_2C(NOH)CN$.

Nadeln vom Schmelzpunkt 152°.

0,1322 g Substanz lieferten 13,6 ccm N bei 22° und 761 mm.

Berechnet für $C_9H_8O_4SN_2$:	Gefunden:
N = 11,68	11,92%

Oxim vom p-Phenetolsulfonformylcyanid,
$C_6H_4(OC_2H_5)SO_2C(NOH)CN$.

Nadeln vom Schmelzpunkt 147°.

0,1805 g Substanz gaben 0,1679 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4SN_2$:	Gefunden:
S = 12,61	12,77%

Darstellung der Bleisalze von Oximen der Arylsulfonformylcyanide.

Aus den Lösungen der neutralen Natriumsalze der Oxime von Arylsulfonformylcyaniden in Wasser erhält man mit Bleiacetatlösung schwach gelb gefärbte amorphe Bleisalze, die durch genügendes Auswaschen mit Wasser analysenrein gewonnen werden.

Bleiverbindung des Oxims vom Benzolsulfonformylcyanid,

$$\left(C_6H_5SO_2C\lessgtr\begin{matrix}CN\\NO\end{matrix}\right)_2Pb.$$

Gelblich weißes Pulver.

0,1972 g Substanz lieferten 0,0954 g $PbSO_4$.

Berechnet für $C_{16}H_{10}N_4O_6S_2Pb$:	Gefunden:
Pb = 33,10	33,04%

Bleiverbindung des Oxims vom p-Toluolsulfonformylcyanid,

$$\left(C_6H_4(CH_3)SO_2C\lessgtr\begin{matrix}CN\\NO\end{matrix}\right)_2Pb.$$

Gelbes Pulver.

0,2204 g Bleisalz gaben 0,1016 g $PbSO_4$.

Berechnet für $C_{18}H_{14}S_2O_6N_4Pb$:	Gefunden:
Pb = 31,68	31,49%

Bleiverbindung des Oxims vom p-Chlorbenzolsulfonformylcyanid,

$$\left(C_6H_4ClSO_2C\lessgtr\begin{matrix}CN\\NO\end{matrix}\right)_2Pb.$$

Gelbes Pulver.

0,2036 g Substanz lieferten 0,0900 $PbSO_4$.

Berechnet für $C_{16}H_8Cl_2S_2O_6N_4Pb$:	Gefunden:
Pb = 29,82	30,18%

Bleiverbindung des Oxims vom p-Brombenzolsulfonformylcyanid,

$$\left(C_6H_4BrSO_2C\begin{matrix}\diagup CN\\ \diagdown NO\end{matrix}\right)_2 Pb.$$

Gelblich weißes Pulver.

0,1858 g Substanz gaben 0,0724 g $PbSO_4$.

Berechnet für $C_{16}H_8Br_2S_2O_6N_4Pb$:	Gefunden:
Pb = 26,42	26,61%

Bleiverbindung des Oxims vom p-Jodbenzolsulfonformylcyanid,

$$\left(C_6H_4JSO_2C\begin{matrix}\diagup CN\\ \diagdown NO\end{matrix}\right)_2 Pb.$$

Gelblich weißes Pulver.

0,1638 g Substanz lieferten 0,0571 g $PbSO_4$.

Berechnet für $C_{16}H_8J_2S_2O_6N_4Pb$:	Gefunden:
Pb = 23,59	23,81%

Bleiverbindung des Oxims vom p-Anisolsulfonformylcyanid,

$$\left(C_6H_4(OCH_3)SO_2C\begin{matrix}\diagup CN\\ \diagdown NO\end{matrix}\right)_2 Pb.$$

Gelblich weißes Pulver.

0,2304 g Substanz lieferten 0,1020 g $PbSO_4$.

Berechnet für $C_{18}H_{14}O_8S_2N_4Pb$:	Gefunden:
Pb = 30,20	30,24%

Bleiverbindung des Oxims vom p-Phenetolsulfonformylcyanid,

$$\left(C_6H_4(OC_2H_5)SO_2\begin{matrix}\diagup CN\\ \diagdown NO\end{matrix}\right)_2 Pb.$$

Gelblich weißes Pulver.

0,2826 g Substanz lieferten 0,1184 g $PbSO_4$.

Berechnet für $C_{20}H_{18}O_8S_2N_4Pb$:	Gefunden:
Pb = 28,45	28,62%

Darstellung der Silbersalze von Oximen der Arylsulfonformylcyanide.

Aus den wässerigen Lösungen der neutralen Natriumsalze der Oxime von Arylsulfonformylcyaniden erhält man mit Silbernitratlösung gelb gefärbte Silbersalze, die sich durch genügendes Auswaschen mit Wasser analysenrein gewinnen lassen.

Silbersalz des Oxims vom Benzolsulfonformylcyanid,

$$C_6H_5SO_2C(NOAg)CN.$$

Gelbes Pulver.

0,2038 g Substanz gaben 0,0692 g Ag.

Berechnet für $C_8H_5SO_3N_2Ag$:	Gefunden:
Ag = 34,04	33,84%

Silbersalz des Oxims vom p-Toluolsulfonformylcyanid.

$C_6H_4(CH_3)SO_2C(NOAg)CN$.

Gelbes Pulver.

0,1492 g Substanz gaben 0,0485 g Ag.

Berechnet für $C_9H_7SO_3N_2Ag$:	Gefunden:
Ag = 32,60	32,51%

Silbersalz des Oxims vom p-Chlorbenzolsulfonformylcyanid,

$C_6H_4ClSO_2C(NOAg)CN$.

Gelbes Pulver.

0,1736 g Substanz gaben 0,0530 g Silber.

Berechnet für $C_8H_4ClSO_3N_2Ag$:	Gefunden:
Ag = 30,71	30,59%

Silbersalz des Oxims vom p-Brombenzolsulfonformylcyanid,

$C_6H_4BrSO_2C(NOAg)CN$.

Gelbes Pulver.

0,2104 g Substanz gaben 0,0570 g Ag.

Berechnet für $C_8H_4BrSO_3N_2Ag$:	Gefunden:
Ag = 27,26	27,09%

Silbersalz des Oxims vom p-Jodbenzolsulfonformylcyanid,

$C_6H_4JSO_2C(NOAg)CN$.

Gelbes Pulver.

0,2310 g Substanz lieferten 0,0559 g Ag.

Berechnet für $C_8H_4JSO_3N_2Ag$:	Gefunden:
Ag = 24,36	24,20%

Silbersalz des Oxims vom p-Anisolsulfonformylcyanid,

$C_6H_4(OCH_3)SO_2C(NOAg)CN$.

Gelbes Pulver.

0,1712 g Substanz gaben 0,0532 g Ag.

Berechnet für $C_9H_7O_4SN_2Ag$:	Gefunden:
Ag = 31,10	31,07%

Silbersalz des Oxims vom p-Phenetolsulfonformylcyanid,

$C_6H_4(OC_2H_5)SO_2C(NOAg)CN$.

Gelbes Pulver.

0,3058 g Substanz gaben 0,0912 g Ag.

Berechnet für $C_{10}H_9O_4SN_2Ag$:	Gefunden:
Ag = 29,89	29,77%

Darstellung der Methyläther von Oximen der Arylsulfonformylcyanide.

Je 2 g der Natriumverbindung des Oxims des entsprechenden Acetonitrils wurden mit 15 g absolutem Alkohol fein verrieben, mit der berechneten Menge Jodmethyl eine Stunde lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt und mit Wasser bis zur gerade auftretenden Trübung versetzt. Nach einigem Stehen hatte sich der Aether krystallinisch abgeschieden. Er wurde, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, analysenrein gewonnen. Die auf diese Weise hergestellten Methyläther sind durchweg rein weiße, gut krystallisierende Körper, die sich leicht in Weingeist auflösen, dagegen in Wasser unlöslich sind. Sie zeichnen sich durch außerordentliche Beständigkeit aus: konzentrierte Salzsäure vermag sie selbst bei Temperaturen von 240° nicht zu zerlegen.

Methyläther des Oxims des Benzolsulfonformylcyanids,
$C_6H_5SO_2C(NOCH_3)CN$.

Nadeln vom Schmelzpunkt 57°.

0,2100 g Substanz gaben 0,2180 g $BaSO_4$.
0,1962 g Substanz gaben 0,3457 g CO_2 und 0,0582 g H_2O.
0,2360 g Substanz gaben 26,2 ccm N bei 20° und 749 mm.

Berechnet für $C_9H_8SO_3N_2$:	Gefunden:
C = 48,18	48,05%
H = 3,59	3,32%
S = 14,30	14,25%
N = 12,50	12,75%

Methyläther des Oxims vom p-Toluolsulfonformylcyanid,
$C_6H_4(CH_3)SO_2C(NOCH_3)CN$.

Nadeln vom Schmelzpunkt 99°.

0,2734 g Substanz gaben 27,4 ccm N bei 22° und 761 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{10}SO_3N_2$:	Gefunden:
N = 11,76	11,61%

Methyläther des Oxims vom p-Chlorbenzolsulfonformylcyanid,
$C_6H_4ClSO_2C(NOCH_3)CN$.

Nadeln vom Schmelzpunkt 115°.

0,2616 g Substanz gaben 0,1446 g AgCl.

Berechnet für $C_9H_7ClSO_3N_2$:	Gefunden:
Cl = 13,71	13,67%

Methyläther des Oxims vom p-Brombenzolsulfonformylcyanid,
$C_6H_4BrSO_2C(NOCH_3)CN$.

Nadeln vom Schmelzpunkt 125°.

0,1776 g Substanz gaben 0,2326 g CO_2 und 0,0382 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_7BrSO_3N_2$:	Gefunden:
C = 35,63	35,72%
H = 2,33	2,41%

Methyläther des Oxims vom p-Jodbenzolsulfonformylcyanyd,
$C_6H_4JSO_2C(NOCH_3)CN$.

Nadeln vom Schmelzpunkt 125°.

0,1776 g Substanz lieferten 0,1993 g CO_2 und 0,0354 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_7JSO_3N_2$:	Gefunden:
C = 30,84	30,61%
H = 2,01	2,23%

Methyläther des Oxims vom p-Anisolsulfonformylcyanid,
$C_6H_4(OCH_3)SO_2C(NOCH_3)CN$.

Nadeln vom Schmelzpunkt 94°.

0,2102 g Substanz gaben 0,3618 g CO_2 und 0,0800 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4SN_2$:	Gefunden:
C = 47,22	46,95%
H = 3,96	4,25%

Methyläther des Oxims vom p-Phenetolsulfonformylcyanid,
$C_6H_4(OC_2H_5)SO_2C(NOCH_3)CN$.

Nadeln vom Schmelzpunkt 87°.

0,2358 g Substanz gaben 0,2084 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_4SN_2$:	Gefunden:
S = 12,05	12,13%

Darstellung der Benzyläther der Oxime von Arylsulfonformylcyaniden.

Je 2 g des Natriumsalzes des Oxims des betreffenden Arylsulfonformylcyanids wurden mit 15—20 g absolutem Alkohol möglichst fein verrieben und mit der berechneten Menge Benzylchlorid am Rückflußkühler auf dem Wasserbade ungefähr eine Stunde lang erwärmt. Nach dem Erkalten wurde der Aether durch Zugabe von Wasser als ölige Flüssigkeit abgeschieden, durch kräftiges Schütteln zum Erstarren gebracht und durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in vorzüglicher Ausbeute analysenrein gewonnen. Es ließen sich auf diese Weise ebenso

wie die Methyläther die Benzyläther der Oxime vom Benzolsulfon-, p-Brom-, p-Toluol-, p-Chlorbenzol-, p-Jodbenzol-, p-Anisol- und p-Phenetolsulfonformylcyanid herstellen und es unterliegt daher wohl kaum einem Zweifel, daß die Verbindungen der allgemeinen Formel $RSO_2C(NOR_1)CN$ alle auf diese Weise bereitet werden können.

Sämtliche Benzyläther lösen sich leicht in Alkohol, schwerer in Aether, garnicht in Wasser; sie sind alle farblos und krystallisieren in Form von Nadeln. Auch sind sie wie die Methyläther gegen Säuren auch in der Hitze äußerst beständig, sodaß sie weder durch schwache, noch durch starke Säuren weder in der Kälte, noch bei Temperaturen von 100—240° zerlegt werden konnten.

Benzyläther des Oxims vom Benzolsulfonformylcyanid, $C_6H_5SO_2C(NOC_6H_5CH_2)CN$.

Nadeln vom Schmelzpunkt 75°.

0,2174 g Substanz gaben 0,4769 g CO_2 und 0,0828 g H_2O.
0,1998 g Substanz gaben 0,1531 g $BaSO_4$.
0,2188 g Substanz gaben 18 ccm N bei 20° und 759 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{12}SO_3N_2$:	Gefunden:
C = 59,69	59,82%
H = 4,03	4,26%
S = 10,68	10,52%
N = 9,33	9,57%

Benzyläther des Oxims vom p-Toluolsulfonformylcyanid, $C_6H_4(CH_3)SO_2C(NOC_6H_5CH_2)CN$.

Nadeln vom Schmelzpunkt 90°.

0,2446 g Substanz gaben 0,5470 g CO_2 und 0,0990 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{14}SO_3N_2$:	Gefunden:
C = 61,11	60,99%.
H = 4,49	4,53%.

Benzyläther des Oxims vom p-Chlorbenzolsulfonformylcyanid, $C_6H_4ClSO_2C(NOC_6H_5CH_2)CN$.

Nadeln vom Schmelzpunkt 80°.

0,1702 g Substanz gaben 0,0713 g AgCl.

Berechnet für $C_{15}H_{11}ClSO_3N_2$:	Gefunden:
Cl = 10,59	10,35%

Benzyläther des Oxims vom p-Brombenzolsulfonformylcyanid, $C_6H_4BrSO_2C(NOC_6H_5CH_2)CN$.

Nadeln vom Schmelzpunkt 98°.

0,2398 g Substanz gaben 0,4166 g CO_2 und 0,0540 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{11}BrSO_3N_2$:	Gefunden:
C = 47,60	47,39%
H = 2,66	2,52%

Benzyläther des Oxims vom p-Jodbenzolsulfonformylcyanid, $C_6H_4JSO_2C(NOC_2H_5CH_2)CN$.

Nadeln vom Schmelzpunkt 129°.

0,2730 g Substanz gaben 0,4202 g CO_2 und 0,0690 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{11}JSO_3N_2$:	Gefunden:
C = 42,24	41,98%
H = 2,60	2,83%

Benzyläther des Oxims vom p-Anisolsulfonformylcyanid, $C_6H_4(OCH_3)SO_2C(NOC_6H_5CH_2)CN$.

Nadeln vom Schmelzpunkt 102°.

0,2018 g Substanz gaben 0,1428 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_4SN_2$:	Gefunden:
S = 9,71	9,72%

Benzyläther des Oxims vom p-Phenetolsulfonformylcyanid, $C_6H_4(OC_2H_5)SO_2C(NOC_6H_5CH_2)CN$.

Nadeln vom Schmelzpunkt 97°.

0,2782 g Substanz gaben 20 ccm N bei 17° und 751 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_4SN_2$:	Gefunden:
N = 8,14	8,36%

Darstellung von Acetylverbindungen der Oxime von Arylsulfonformylcyaniden.

2 g des Natriumsalzes der Oxime des betreffenden Arylsulfonformylcyanids wurden in verhältnismäßig sehr viel Aether suspendiert und unter Umschütteln die berechnete Menge Acetylchlorid hinzugegeben. Schon bei gewöhnlicher Temperatur tritt die Reaktion ein; um sie zu beschleunigen und zu vervollständigen, kann man das Gemisch einige Zeit auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmen. Dann filtriert man noch warm von dem abgeschiedenen Kochsalz ab und erhält die betreffende Acetyl-

verbindung analysenrein aus dem Filtrat in sehr guter Ausbeute durch Krystallisation mittels Verdunsten.

Die auf diese Weise erhaltenen Ester sind in Aether durchweg löslich und krystallisieren alle in farblosen Stäbchen. Im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Aethern, welche äußerst beständig sind, neigen diese Ester von Arylsulfonformylcyaniden sehr zum Zerfall. Beim Erwärmen mit Wasser oder Spiritus zersetzen sie sich leicht, in letzterem Falle unter Bildung von Essigäther; ja schon bei längerem Aufbewahren an der Luft, selbst in verschlossenen Gefäßen, tritt der Geruch nach Essigsäure auf, der nur durch Aufnahme von Wasser unter Abspaltung der Acetylgruppe sich erklären läßt.

Acetylverbindung des Oxims vom Benzolsulfonformylcyanid, $C_6H_5SO_2C(NO.COCH_3)CN$.

Stäbchen vom Schmelzpunkt 91°.

0,2016 g Substanz gaben 19,6 ccm N bei 15° und 755 mm.
0,2034 g Substanz gaben 0,3541 g CO_2 und 0,0620 g H_2O.
0,1892 g Substanz gaben 0,1778 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_8SO_4N_2$:	Gefunden:
C = 47,59	47,47%
H = 3,20	3,41%
S = 12,72	12,90%
N = 11,11	11,37%

Acetylverbindung des Oxims vom p-Chlorbenzolsulfonformylcyanid, $C_6H_4ClSO_2C(NO.COCH_3)CN$.

Stäbchen vom Schmelzpunkt 126°.

0,2196 g Substanz gaben 0,3354 g CO_2 und 0,0522 g H_2O.
0,3540 g Substanz gaben 0,1746 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_7ClSO_4N_2$:	Gefunden:
C = 41,81	41,66%
H = 2,43	2,66%
Cl = 12,37	12,20%

Acetylverbindung des Oxims vom p-Brombenzolsulfonformylcyanid, $C_6H_4BrSO_2C(NO.COCH_3)CN$.

Stäbchen mit dem Schmelzpunkt 149°.

0,2762 g Substanz gaben 0,3686 g CO_2 und 0,0566 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_7BrSO_4N_2$:	Gefunden:
C = 36,24	36,39%
H = 2,13	2,29%

Acetylverbindung des Oxims vom p-Jodbenzolsulfonformylcyanid, $C_6H_4JSO_2C(NO.COCH_3)CN$.

Stäbchen vom Schmelzpunkt 166°.

0,2405 g Substanz gaben 15,8 ccm N bei 21° und 758 mm.
0,2188 g Substanz gaben 0,1386 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_7JSO_4N_2$:	Gefunden:
S = 8,49	8,70%
N = 7,42	7,63%

Darstellung von Benzoylverbindungen der Oxime von Arylsulfonformylcyaniden.

Zur Darstellung der Benzoylverbindung des Oxims vom Benzolsulfonformylcyanid wurden 3 g des Oxims des Benzolsulfonformylcyanids in Natronlauge gelöst, die berechnete Menge frisch destilliertes Benzoylchlorid hinzugegeben, gut durchgeschüttelt und unter öfterem Umschütteln einige Zeit stehen gelassen. Es schied sich eine weiße Krystallmasse ab, die, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, in weißen, glänzenden Stäbchen vom Schmelzpunkt 153° erhalten wurde und die gewünschte Benzoylverbindung in reiner Form darstellt, wie die Analyse zeigt: $C_6H_5SO_2C(NOCOC_6H_5)CN$.

0,2629 g Substanz gaben 0,1977 g $BaSO_4$.
0,1249 g Substanz gaben 9,6 ccm N bei 16° und 755 mm.
0,1736 g Substanz gaben 0,3638 g CO_2 und 0,0496 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{10}SO_4N_2$:	Gefunden:
C = 57,30	57,15%
H = 3,21	3,20%
S = 10,21	10,32%
N = 8,92	9,02%

Zur Darstellung der Benzoylverbindung des Oxims vom p-Chlorbenzolsulfonformylcyanid, $C_6H_4ClSO_2C(NO.COC_6H_5)CN$, wurde das Natriumsalz des Oxims vom p-Chlorbenzolsulfonformylcyanid in viel Aether suspendiert, mit der berechneten Menge Benzoylchlorid versetzt und längere Zeit am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt. Die Flüssigkeit wurde dann von dem ausgeschiedenen Natriumchlorid noch warm abfiltriert und aus ihr durch Krystallisation mittels Verdunsten farblose Stäbchen vom Schmelzpunkt 162° erhalten, die der Analyse nach, obiger Formel entsprechen.

0,2064 g Substanz gaben 0,0838 g AgCl.
0,2537 g Substanz gaben 0,1742 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{15}H_9ClSO_4N_2$:	Gefunden:
Cl = 10,17	10,04%
S = 9,20	9,43%

Die Benzoylverbindung des Oxims vom p-Brombenzolsulfonformylcyanid, $C_6H_4BrSO_2C(NO.COC_6H_5)CN$,

stellt man am besten her, wenn man das Natriumsalz des Oxims vom Brombenzolsulfonformylcyanid in wenig Aether suspendiert, mit der berechneten Menge frisch destilliertem Benzoylchlorid versetzt und längere Zeit auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Nach dem Erkalten wird die abgeschiedene Krystallmasse abfiltriert und aus ihr durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Chloroform ein in farblosen Stäbchen krystallisierendes, bei 171° schmelzendes Produkt gewonnen, das nach der Formel $C_6H_4BrSO_2C(NOCOC_6H_5)CN$ zusammengesetzt ist, wie aus seiner Herstellung und der Analyse ersichtlich.

0,3496 g Substanz gaben 0,1676 g AgBr.
0,2304 g Substanz gaben 13,6 ccm N bei 19° und 762 mm.

Berechnet für $C_{15}H_9BrSO_4N_2$:	Gefunden:
Br = 20,35	20,40%
N = 7,12	6,92%

Die Benzoylverbindung des Oxims vom p-Jodbenzolsulfonformylcyanid, $C_6H_4JSO_2C(NO.COC_6H_5)CN$,

wird vollständig analog der Benzoylverbindung der Isonitrosoverbindung vom p-Brombenzolsulfonformylcyanid dargestellt. Auch sie krystallisiert in Stäbchen; ihr Schmelzpunkt liegt bei 175°.

0,1910 g Substanz gaben 0,2854 g CO_2 und 0,0356 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_9JSO_4N_2$:	Gefunden:
C = 40,90	40,76%
H = 2,06	2,08%

Kondensation von arylsulfonierten Acetamiden mit Amylnitrit und Natriumäthylat.

Um solche Kondensationsprodukte herzustellen, wurden etwa 2 g zunächst vom Benzolsulfonacetamid in Spiritus gelöst, die berechnete Menge Natriumäthylat hinzugegeben und diese Mischung allmählich unter Kühlung mit der berechneten Menge Amylnitrit versetzt. Nach 12 stündigem Stehen auf Eis hatte die Flüssigkeit

eine gelbe Farbe angenommen; ausgefallen war nichts; nach 24 stündiger Eiskühlung hatte sich ein gelbes krystallinisches Pulver in äußerst geringer Menge abgeschieden, das in Alkohol vollständig, in Wasser zum größeren Teil löslich und in Aether unlöslich war. Es enthielt Schwefel und Stickstoff. Mehrere Versuche lieferten denselben Körper.

0,2244 g Substanz lieferten 0,0676 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_6H_5SO_2C(NONa)CONH_2$:	Gefunden:
Na = 9,2	9,77%

Die reine Verbindung $C_6H_5SO_2C(NONa)CONH_2$ konnte unmöglich vorliegen, denn unter dem Mikroskop war eine Verunreinigung mit Ausgangsmaterial deutlich zu erkennen. Trotz dieser Verunreinigung lieferte die Analyse zu viel Natrium. Es mußte also das Natriumäthylat verseifend auf das Benzolsulfonacetamid eingewirkt haben unter Bildung einer Verbindung $C_6H_5SO_2C(NONa)COONa$ neben der Natriumverbindung des Oxims vom Benzolsulfonacetamid $C_6H_5SO_2C(NONa)CONH_2$. War dies der Fall, dann mußte allerdings Ammoniak entwickelt werden; und es wurde tatsächlich auch bei noch mehreren späteren Versuchen das Auftreten von Ammoniak beobachtet. Um einer Verunreinigung mit Ausgangsmaterial vorzubeugen, wurde das Benzolsulfonacetamid bei diesen Versuchen in soviel Alkohol gelöst, daß es auch bei Eiskühlung noch vollständig in Lösung gehalten wurde. Eine Analyse der gelben krystallinischen Substanz, die bei diesen Versuchen erhalten wurde, ergab:

0,2104 g Substanz lieferten 0,0742 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_6H_5SO_2C(NONa)CONH_2$:	Gefunden:
Na = 9,2	11,44%

Die Verunreinigung mit Benzolsulfonacetamid war nach mikroskopischem Befund vollständig behoben; zur Herstellung des analysenreinen Produktes blieb nun nur noch übrig, die verseifende Wirkung des Natriumäthylats so zu vermindern, daß neben einer Verbindung der Formel $C_6H_5SO_2C(NONa)CONH_2$ eine solche der Formel $C_6H_5SO_2C(NONa)COONa$ überhaupt nicht entstehen konnte.

Durch viele Versuche wurde festgestellt, daß es nicht gelingt, diese verseifende Wirkung in genügender Weise zu verringern, wenn man Natriumäthylat zu der Benzolsulfonacetamidlösung gibt, bevor man das Amylnitrit zugesetzt hat. Versetzt man dagegen die Benzolsulfonacetamidlösung zunächst mit einem geringen Ueberschuß von Amylnitrit und dann allmählich mit der berechneten

Menge Natriumäthylat, so wird die verseifende Wirkung des letzteren bei einer Temperatur von etwa 60° schon wesentlich verringert, bei einer Temperatur von etwa 45° vollständig aufgehoben.

Dieselben Versuche wurden mit p-Chlorbenzolsulfonacetamid, mit p-Brombenzolsulfonacetamid und mit p-Jodbenzolsulfonacetamid angestellt. Diese Verbindungen verhalten sich genau so wie das Benzolsulfonacetamid. Es unterliegt daher wohl kaum einem Zweifel, daß sich sämtliche Körper der allgemeinen Formel: $RSO_2CH_2CONH_2$ durch Behandeln mit Amylnitrit und Natriumäthylat in solche der allgemeinen Formel $RSO_2C(NONa)CONH_2$ überführen lassen, wenn nur bei der Herstellung die richtigen Bedingungen eingehalten werden. Die Wasserstoffatome der Methylengruppe in den arylsulfonierten Acetamiden können demnach durch die Isonitrosogruppe ersetzt werden, sie sind also auch leicht beweglich gegenüber Amylnitrit und Natriumäthylat, wenn auch nicht in dem Maße, wie in den arylsulfonierten Acetonitrilen.

Um analysenreine Isonitrosoverbindungen der Formel $RSO_2C(NONa)CONH_2$ zu erhalten, wurde nun das betreffende arylsulfonierte Acetamid in soviel absolutem Alkohol gelöst, daß es bei 40° soeben noch in Lösung blieb. Zu dieser Lösung wurde frisch destilliertes Amylnitrit in geringem Ueberschuß und allmählich die berechnete in wenig absolutem Alkohol gelöste Menge Natriumäthylat hinzugegeben. Während dieser Operationen hatte die Lösung stets eine Temperatur von etwa 40° und wurde bei derselben auch solange gehalten, bis sich das Reaktionsprodukt in erheblicherer Menge abgeschieden hatte. Dann läßt man noch ca. 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, filtriert ab und wäscht mit wenig absolutem Alkohol und mit Aether nach.

Die auf diese Weise gewonnenen Produkte waren alle gelb, krystallinisch, in Wasser und wässerigem Alkohol leicht, in absolutem Alkohol schwerer löslich und in Aether unlöslich. Die Ausbeute ist nicht besonders gut.

Natriumsalz des Oxims vom Benzolsulfonacetamid,
$C_6H_5SO_2C(NONa)CONH_2$.

Feine gelbe Nadeln.

0,1708 g Substanz gaben 0,0480 g Na_2SO_4.
0,1038 g Substanz gaben 0,0295 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_8H_7SO_4NaN_2$:	Gefunden: 1.	2.
Na = 9,2	9,13	9,21%

Natriumsalz des Oxims vom p-Chlorbenzolsulfonacetamid,
$C_6H_4ClSO_2C(NONa)CONH_2$.

Gelbe Nädelchen.

0,2372 g Substanz gaben 0,0578 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_8H_6ClSO_4N_2Na$:	Gefunden:
Na = 8,10	7,90%

Natriumsalz des Oxims vom p-Brombenzolsulfonacetamid,
$C_6H_4BrSO_2C(NONa)CONH_2$.

Gelbe Nädelchen.

0,1636 g Substanz gaben 12,3 ccm N bei 18° und 750 mm.
0,2070 g Substanz gaben 0,0446 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_8H_6BrSO_4N_2Na$:	Gefunden:
N = 8,51	8,70%
Na = 6,99	6,98%

Natriumsalz des Oxims vom p-Jodbenzolsulfonacetamid,
$C_6H_4JSO_2C(NONa)CONH_2$.

Gelbe Nädelchen.

0,1618 g Substanz gaben 0,0300 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_8H_6JSO_4N_2Na$:	Gefunden:
Na = 6,12	6,01%

Darstellung der freien Oxime von arylsulfonierten Acetamiden.

Durch Behandeln der Natriumverbindungen mit Säuren gelang es, ebenso wie bei den arylsulfonierten Acetonitrilen — wenn auch bei weitem schwieriger — die freien Oxime der arylsulfonierten Acetamide herzustellen. Besonders schwer zu fassen waren diese Verbindungen vom Benzol- und p-Chlorbenzolsulfonacetamid. Schließlich gelang es nach vielen vergeblichen Versuchen, auf folgende Weise ihrer habhaft zu werden:

Das Natriumsatz wurde möglichst fein in viel Aether verteilt, einige Tropfen rauchender Salzsäure zugegeben, tüchtig durchgeschüttelt und filtriert. Der Rückstand wurde noch mehrmals ausgeäthert und aus diesen Gesamtätherauszügen die Isonitrosoverbindung durch Verdunsten des Lösungsmittels gewonnen. Die Ausbeute ist schlecht.

Zur Herstellung der Oxime vom p-Brom- und p-Jodbenzolsulfonacetamid wurden die betreffenden Natriumverbindungen in wenig Wasser bei gewöhnlicher Temperatur möglichst schnell ge-

löst, filtriert und zu dieser Lösung Eisessig tropfenweise bis zur Entfärbung hinzugefügt. Durch Reiben der Gefäßwandungen mit einem Glasstabe wird die Krystallisation der Oxime beschleunigt. Schon in dieser Krystallform sind sie analysenrein, doch kann man sie auch noch aus Chloroform umkrystallisieren. Die Ausbeute ist recht gut.

Die Oxime sind sämtlich rein weiß, krystallisieren in Form von Stäbchen und schmelzen unter Zersetzung.

Oxim vom Benzolsulfonacetamid,
$C_6H_5SO_2C(NOH)CONH_2$.

Farblose Stäbchen, die bei 153° unter Bräunung und Gasentwickelung schmelzen.

0,1788 g Substanz lieferten 19 ccm N bei 15° und 755 mm.
0,1053 g Substanz lieferten 0,1616 g CO_2 und 0,0340 g H_2O.
0,1800 g Substanz lieferten 0,1856 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_8H_8SO_4N_2$:	Gefunden:
C = 42,07	41,85%
H = 3,54	3,61%
S = 14,05	14,16%
N = 12,28	12,51%

Oxim vom p-Chlorbenzolsulfonacetamid,
$C_6H_4ClSO_2C(NOH)CONH_2$.

Farblose Stäbchen, die bei 155° unter Gasentwickelung und Bräunung schmelzen.

0,1670 g Substanz gaben 15,4 ccm N bei 19° und 752 mm.

Berechnet für $C_8H_7ClSO_4N_2$:	Gefunden:
N = 10,67	10,67%

Oxim vom p-Brombenzolsulfonacetamid,
$C_6H_4BrSO_2C(NOH)CONH_2$.

Farblose Stäbchen, die bei 152° schmelzen unter Bräunung und Gasentwickelung.

0,0816 g Substanz gaben 6,6 ccm N bei 21° und 758 mm.
0,2158 g Substanz gaben 0,1314 g AgBr.

Berechnet für $C_8H_7BrSO_4N_2$:	Gefunden:
N = 9,12	9,35%
Br = 26,04	25,91%

Oxim vom p-Jodbenzolsulfonacetamid,
$C_6H_4JSO_2C(NOH)CONH_2$.

Farblose Stäbchen, die bei 178° unter Bräunung und Gasentwickelung schmelzen.

0,1638 g Substanz gaben 0,1059 g $BaSO_4$.
0,2104 g Substanz gaben 14,6 ccm N bei 23° und 755 mm.

Berechnet für $C_8H_7JSO_4N_2$:	Gefunden:
S = 9,04	8,88%
N = 7,91	7,95%

Darstellung der Bleiverbindungen von Oximen der arylsulfonierten Acetamide.

Gibt man zu einer Lösung des Natriumsalzes des Oxims des betreffenden Acetamides Bleiacetatlösung, so fällt das Bleisalz des Oxims dieses Amides in Form gelber Krystalle aus, die durch Waschen mit Wasser bis zur vollständigen Entfernung des etwa im Ueberschuß angewandten Bleiacetats analysenrein erhalten werden.

Bleisalz des Oxims des Benzolsulfonacetamids.

$(C_6H_5SO_2C[NO]CONH_2)_2Pb$.

0,2572 g Substanz gaben 0,1183 g $PbSO_4$.

Berechnet für $C_{16}H_{14}S_2O_8N_4Pb$	Gefunden:
Pb = 31,30	31,42%

Bleisalz des Oxims des p-Chlorbenzolsulfonacetamids,

$(C_6H_4ClSO_2C[NO]CONH_2)_2Pb$.

0,2206 g Substanz lieferten 0,0929 g $PbSO_4$.

Berechnet für $C_{16}H_{12}Cl_2S_2O_8N_4Pb$:	Gefunden:
Pb = 28,34	28,76%

Bleisalz des Oxims des p-Brombenzolsulfonacetamids,

$(C_6H_4BrSO_2C[NO]CONH_2)_2Pb$.

0,1893 g Substanz gaben 0,0707 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{16}H_{12}Br_2S_2O_8N_4Pb$:	Gefunden:
Pb = 25,26	25,50%

Bleisalz des Oxims des p-Jodbenzolsulfonacetamids.

Gelbe Krystalle.

0,2096 g Substanz gaben 0,0698 g $PbSO_4$.

Berechnet für $C_{16}H_{12}J_2S_2O_8N_4Pb$:	Gefunden:
Pb = 22,66	22,75%

Darstellung der Silberverbindungen von Oximen der arylsulfonierten Acetamide.

Eine wässerige Natriumsalzlösung des Oxims des betreffenden Acetamides wurde mit einer Silbernitratlösung versetzt und das ausgeschiedene Silbersalz durch Waschen mit Wasser bis zur vollständigen Entfernung des Silbernitrates analysenrein gewonnen.

Die so erhaltenen Silbersalze der Oxime von arylsulfonierten Acetamiden waren durchweg gelb gefärbt und krystallinisch.

Chemische Fabrik auf Actien
(vorm. E. Schering)
Berlin N., Müllerstr. 170/171.

Schering's medizinische Spezialpräparate:

Antistreptokokkenserum Dr. Aronson	Diphtherieserum (500- u. 1000-fach)	Protokoll
Argentamin	Empyroform	Piperazin
Adorin	Euphthalmin	Salokoll
Beta-Eucain hydrochl. u. lactic.	Exodin	Sublamin
Celloidin	Formalin	Tonol (Glyzerophosphate)
Chinotropin	Formalinpastillen	Trikresol
Chloralamid	Glutol	Urotropin
	Laevulose	Neu-Urotropin
	Medinal	Valisan

Ferner empfehlen wir unsere

sonstigen pharmazeutischen Präparate

in bekannter zuverlässiger Reinheit, insbesondere:

Aether puriss. pro narcosi Ph. G. IV

Borsäure in Kryst., Pulver und Schuppen, Borax, Brechweinstein, Brompräparate, Borneol, Bornylacetat

Calcium carbonic. praecip. (extra leicht)

Chloral-Chloroform, Chloralhydrat „Liebreich", Cocain

Gallussäure, Glyzerin in allen Konzentrationen

Jod, Jodoform, Jodkalium Jodnatrium, Isoborneol Isobornylacetat

Kampfer synthet., chem. rein, Karbolsäure, Kaliumpermanganat

Milchsäure

Paraldehyd, Phenylum salicylic., Ph. G. IV (Salol)

Salizylsäure, Salizylsaures Natron, Salizylsäure-Streupulver

Tannin

Wismut-Präparate

sowie unsere

photographischen Chemikalien

in anerkannt vorzüglicher Reinheit, insbesondere die photographischen Entwickler Adurol, Citol, Satrapol, Glycin, Hydrochinon, Pyrogallol, ferner Schering's Tonfixiersalz und saures Fixiersalz, Anthion (Fixiersalz-Zerstörer).

Prof. Dr. Soxhlet's

Nährpräparate:

Nährzucker u. verbess. Liebigsuppe
in Pulverform in Dosen von 1/2 kg Inhalt zu Mk. 1.50.

Nährzucker-Kakao in Dosen von 1/2 kg Inhalt zu Mk. 1.80.

Eisen-Nährzucker mit 0,7 % Ferrum glycerin-phosphoric. die Dose von 1/2 kg Inhalt Mk. 1.80.

Eisen-Nährzucker-Kakao mit 10 % Ferrum oxydat. saccharat. sol. Ph. IV. die Dose von 1/2 kg Inh. Mk. 2.—.

Leicht verdauliche Eisenpräparate.

Den H. H. Aerzten Literatur und Proben kosten- und spesenfrei.

Nährm[illegible], G. m. b. H. in Pasing bei München.

Spirosal.

Farb- und geruchloser Salicylester.
Externes Rheumaticum
frei von Reizwirkung.

„Spirosal-Lösung -Bayer."

Originalflacon à M. 1,—.

Jothion.

Externer Ersatz für Jodkali, Jodsalben, Jodvasolimente.
80 % Jod, organ. geb.
Unübertroffene Resorbierbarkeit
10—25 % Salben oder Lösungen.

Jothion-veter.

25 % Jothion-Liniment.
Originalflacon à 50 g = M. 2,40.
à 100 g = M. 4,50.

Theobromin pur.

Phenacetin

Piperazin

Salicylsäure

FARBENFABRIKEN BAYER vorm. FRIEDR. BAYER & Co. ELBERFELD

Theobromin.-Natr. salicylic.

Sulfonal

Salol

Salicyl. Natron

Marke *„Bayer"* bekannt durch grösste Reinheit und hervorragend schönes Aussehen.
Acid.-salicylic. voluminos., bes. geeignet für Handverkauf.

Creosotal-Bayer | Duotal-Bayer

Sabromin.

Ersatz der Bromalkalien
ohne deren Nachteile.

Dos.: 2—3 mal tägl. nach den Mahlzeiten.

Sabromin-Tabletten à 0,5 g. No. XX.
„Original-Packung".

Guajacose.

(Flüssige Guajacol-Somatose)
vorzüglich wirksam gegen
Erkrankungen
der Atmungsorgane insbes.
Lungentuberkulose.
Originalflasche Mk. 3.—

Druck von Denter & Nicolas, Berlin C., Neue Friedrichstrasse 43.

ARCHIV

DER

PHARMAZIE

herausgegeben

vom

Deutschen Apotheker-Verein

unter Redaktion von

E. Schmidt und **H. Beckurts.**

Band 247. Heft 9.
(Schluss des Bandes.)

BERLIN.
Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.
1909.

Ausgegeben den 20. Januar 1910.

INHALT.

Seite

J. Troeger und **E. Lux**, Ueber die Beweglichkeit der Wasserstoffatome der Methylengruppe von Verbindungen der allgemeinen Formeln: RSO_2CH_2CN, $RSO_2CH_2CONH_2$, $RSO_2CH_2COOC_2H_5$ (Schluß) 641

H. Matthes und **W. Heintz**, Ueber die unverseifbaren Bestandteile des Japantalgs 650

J. Troeger und **A. Westerkamp**, Beiträge zur Kenntnis der Azoaryl-hydrazinsulfonsäuren 657

A. Prochnow, Ueber die Bestimmung der Xanthinbasen in Kakao und Schokolade 698

Inhaltsverzeichnis 712

Eingegangene Beiträge.

A. Prochnow, Zur Bestimmung des Fettgehaltes in Kakao und Schokolade.

J. Troeger und **O. Müller**, Beiträge zur Kenntnis der Angosturaalkaloide.

A. Voß und **J. Gadamer**, Ueber Isomerien bei den vom Tetrahydroberberin abgeleiteten Ammoniumverbindungen.

O. Tunmann, Untersuchungen über die Sekretbehälter (Drüsen) einiger Myrtaceen, speziell über ihren Entleerungsapparat.

A. Heiduschka und **E. Scheller**, Zur Kenntnis des Retens.

K. Feist, Spaltung organischer Cyanhydrine durch Emulsin.

W. Autenrieth und **F. Beuttel**, Bestimmung des Phenols, der Salicylsäure und p-Oxybenzoesäure als Tribromphenolbrom.

L. Rosenthaler, Die Spaltung des Amygdalins unter dem Einfluß von Emulsin.

C. Mannich, Studien in der Reihe des Adrenalins.

Derselbe, Derivate des Isoeugenolmethyläthers.

Derselbe, Derivate des Isosafrols.

Derselbe, Derivate des 3,4 Methylendioxystyrols.

E. Meininger, Beitrag zur Kenntnis einiger Gummiarten.

(Geschlossen den 14. I. 1910.)

Diese Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften (in der Regel monatlich einmal) in einem jährlichen Umfange von 40 bis 50 Bogen. Ladenpreis für den Jahrgang Mk. 12,—.

Alle Beiträge für das „Archiv“ sind an die

Archiv-Redaktion

Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. *E. Schmidt* in Marburg (Hessen) oder Herrn Geh. Med.-Rat Professor Dr. *H. Beckurts* in Braunschweig, alle die Anzeigen u. s. w., überhaupt die Archiv-Verwaltung und den Wohnungswechsel betreffenden Mitteilungen an den

Deutschen Apotheker-Verein

Berlin NW. 87, Levetzowstr. 16b

einzusenden.

LIBRARY
NEW YO
BOTANIC
GARDE

Silbersalz des Oxims des Benzolsulfonacetamids,
$C_6H_5SO_2C(NOAg)CONH_2$.

Gelbe Krystalle; Nädelchen, zu Büscheln oder Rosetten vereinigt.

0,2144 g Substanz gaben 0,0690 g Ag.

Berechnet für $C_8H_7SO_4N_2Ag$:	Gefunden:
Ag = 32,03	32,18%

Silbersalz des Oxims des p-Chlorbenzolsulfonacetamids,
$C_6H_4ClSO_2C(NOAg)CONH_2$.

Gelbe Nädelchen.

0,1768 g Substanz gaben 0,0516 g Ag.

Berechnet für $C_8H_6ClSO_4N_2Ag$:	Gefunden:
Ag = 29,23	29,18%

Silbersalz des Oxims des p-Brombenzolsulfonacetamids,
$C_6H_4BrSO_2C(NOAg)CONH_2$.

Gelbe Nädelchen.

0,2335 g Substanz gaben 0,0611 g Ag.

Berechnet für $C_8H_6BrSO_4N_2Ag$:	Gefunden:
Ag = 26,01	26,16%

Silbersalz des Oxims des p-Jodbenzolsulfonacetamids,
$C_6H_4JSO_2C(NOAg)CONH_2$.

Gelbe Nädelchen.

0,1304 g Substanz gaben 0,0306 g Ag.

Berechnet für $C_8H_6JN_2SO_4Ag$.	Gefunden:
Ag = 23,64	23,47%

Kondensation von arylsulfonierten Acetonitrilen, Acetamiden und Essigestern mit Aldehyden in Gegenwart von Alkali.

Analog dem Benzylcyanid kondensieren sich arylsulfonierte Acetonitrile mit aromatischen Aldehyden sehr leicht, wenn man sie bei gelinder Wärme in wässerig-alkoholischer Suspension oder Lösung mit einem Tropfen wässeriger Natronlauge versetzt. Die Kondensation gibt sich durch Farbenumschlag zu erkennen. Solche bereits von J. Tröger und Prochnow in der geschilderten Weise dargestellten Produkte entstehen gemäß der Gleichung:

$RCOH + RSO_2CH_2CN = RCHC(SO_2R)CN + H_2O$ und stellen Arylsulfonzimmtsäurenitrile dar. Auffallend an diesen Körpern ist, daß sie trotz ihrer doppelten Bindung kein Brom aufzunehmen vermögen, eine Beobachtung, die von R. v. Walther auch schon bei den Kondensationsprodukten gemacht wurde, die aus Benzylcyanid und aromatischen Aldehyden in Gegenwart von Natronlauge entstehen. Weitere Versuche von Tröger und Bremer lehrten, daß nicht alle aromatischen Aldehyde mit den Arylsulfonacetonitrilen sich gleich gut kondensieren lassen. So lieferte z. B. der p-Dimethylamidobenzaldehyd außerordentlich leicht Kondensationsprodukte, die vorzüglich krystallisieren und sich durch prächtig rote Farbe auszeichnen, während alle sonst noch hergestellten Kondensationsprodukte weiße oder gelb gefärbte Körper bilden. Cuminol und p-Oxybenzaldehyd, die mit einigen Nitrilen sich sehr gut kondensieren ließen, konnten mit anderen wieder nicht zur Umsetzung gebracht werden, selbst dann nicht, als an Stelle von Natronlauge die Kondensation mit Natriumäthylat und Piperidin versucht wurde. Es fiel daher nicht auf, als Arylsulfonacetamide und Arylsulfonacetester bei entsprechenden Kondensationsversuchen mit Aldehyden meist ein negatives Verhalten zeigten, da ja, wie aus den vorher beschriebenen Versuchen dieser Arbeit hervorgeht, infolge des Ersatzes der CN-Gruppe in den arylsulfonierten Acetonitrilen durch die Atomkomplexe $CONH_2$ bezw. $COOC_2H_5$ die Beweglichkeit der Wasserstoffatome der Methylengruppe eher abgestumpft als erhöht ist. Trotzdem gelang es durch Einwirkung von Salicylaldehyd sowohl mit Arylsulfonessigester als auch mit Arylsulfonacetamid, Kondensationsprodukte zu bereiten, wobei allerdings sich herausstellte, daß die Ausgangsmaterialien in betreff der Gruppen $CONH_2$ und $COOC_2H_5$ eine Spaltung erleiden: denn sowohl aus Arylsulfonacetamid, wie aus Arylsulfonessigester resultierten bei den Kondensationsversuchen die gleichen Körper. Eine Kondensation mit anderen Aldehyden gelang auch bei Anwendung anderer Kondensationsmittel trotz der verschiedensten Bedingungen nicht.

Um zu solchen Kondensationsprodukten zu gelangen, wurden die betreffenden arylsulfonierten Acetamide resp. Acetester in wenig Alkohol gelöst, mit der für ein Molekül berechneten Menge Salicylaldehyd versetzt und nach weiterem Zusatz von wenig Natriumäthylat 10 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die ausgeschiedene Krystallmasse abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Die Reaktion verläuft vermutlich folgendermaßen:

$$\begin{array}{l} RSO_2C\,H_2\,CO\,NH_2 \\ +C\,O\,HC_6H_4O\,H \end{array} = \begin{array}{l} RSO_2C\,.\,CO \\ CHC_6H_4 \end{array}\!\!>\!O$$

resp.

$$\begin{array}{l} RSO_2C\,H_2\,CO\,OC_2H_5 \\ +C\,O\,HC_6H_4O\,H \end{array} = \begin{array}{l} RSO_2C\,.\,CO \\ CHC_6H_4 \end{array}\!\!>\!O$$

Wenigstens trat in ersterem Fall reichliche Ammoniakentwickelung auf und es deuten sämtliche Analysen auf eine solche Verbindung.

Kondensationsprodukte aus Arylsulfonacetamiden und Salicylaldehyd

Anhydrid der β-Oxy-α-benzolsulfonzimmtsäure.

$$\begin{array}{l} C_6H_5SO_2C.CO \\ CHC_6H_4 \end{array}\!\!>\!O.$$

Farblose Stäbchen oder Blättchen vom Schmelzpunkt 219°.

0,2221 g Substanz gaben 0,5122 g CO_2 und 0,0688 g H_2O.
0,1614 g Substanz gaben 0,1348 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{15}H_{10}SO_4$:	Gefunden:
C = 62,91	62,91%
H = 3,52	3,55%
S = 11,21	11,30%

Anhydrid der β-Oxy-α-chlorbenzolsulfonzimmtsäure,

$$\begin{array}{l} C_6H_4ClSO_2C.CO \\ CHC_6H_4 \end{array}\!\!>\!O.$$

Stäbchen vom Schmelzpunkt 243°.

0,1880 g Substanz gaben 0,0828 g AgCl.

Berechnet für $C_{15}H_9ClSO_4$:	Gefunden:
Cl = 11,06	10,89%

Anhydrid der β-Oxy-α-brombenzolsulfonzimmtsäure,

$$\begin{array}{l} C_6H_4BrSO_2C.CO \\ CHC_6H_4 \end{array}\!\!>\!O.$$

Stäbchen vom Schmelzpunkt 244°.

0,2814 g Substanz gaben 0,1432 g AgBr.

Berechnet für $C_{15}H_9BrSO_4$:	Gefunden:
Br = 21,90	21,66%

Anhydrid der β-Oxy-α-Jodbenzolsulfonzimmtsäure,

$$\begin{array}{l} C_6H_4JSO_2C.CO \\ CHC_6H_4 \end{array}\!\!>\!O.$$

Stäbchen vom Schmelzpunkt 248°.

0,2534 g Substanz gaben 0,1473 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{15}H_9JSO_4$:	Gefunden:
S = 7,78	7,98%

Kondensationsprodukte aus Arylsulfonacetestern und Salicylaldehyd.

Anhydrid der β-Oxy-α-benzolsulfonzimmtsäure,

$$C_6H_5SO_2C.CO \\ \quad\quad\quad\

Verhalten der arylsulfonierten Acetonitrile, Acetamide und Acetester gegen Brom.

Von Engelhardt[1]) wurde bei Einwirkung von Chlor auf Phenylsulfonessigsäure bei Gegenwart von Wasser das Dichlormethylphenylsulfon erhalten. Es hat also die Einwirkung von Chlor nicht nur eine Substitution der Wasserstoffatome der Methylengruppe, sondern auch eine Abspaltung der COOH-Gruppe ergeben:

$$C_6H_5SO_2CH_2COOH + Cl_4 = 2\,HCl + C_6H_5SO_2CCl_2COOH = C_6H_5SO_2CHCl_2 + CO_2.$$

Analog verhielt sich Chlor gegenüber der p-Toluolsulfonessigsäure. Die Einwirkung von Brom auf Phenylsulfonessigsäure liefert nach Engelhardt ein Mono- und ein Dibrommethylphenylsulfon. Brom hat also auch ein bezw. zwei Wasserstoffatome der Methylengruppe ersetzt und gleichzeitig die Abspaltung von CO_2 bewirkt. Die Einwirkung von Brom auf Phenylsulfonessigester soll nach Engelhardt ein Bromsubstitut geben, das allerdings von ihm nicht isoliert werden konnte. Bei Wiederholung dieser Versuche der Einwirkung von Brom auf Arylsulfonessigester gelang es zwar zu Bromsubstituten zu kommen, aber in analysenreiner Form konnten auch sie wieder nicht dargestellt werden.

Die Einwirkung von Brom auf Benzolsulfonessigester ergab eine dicke Flüssigkeit, die beim Destillieren im Vakuum ohne überzugehen zersetzt wurde.

Die nachstehende Analyse des Rohproduktes ergibt Werte, die zwar für ein Dibromsubstitut sprechen, aber auch zeigen, daß ein solches in reiner Form keineswegs vorliegt, sondern entweder mit Benzolsulfonessigester oder mit Monobrombenzolsulfonessigester noch ziemlich erheblich verunreinigt ist:

0,2632 g Substanz gaben 0,1984 g $BaSO_4$.
0,1620 g Substanz gaben 0,1340 g AgBr.

Berechnet für $C_{10}H_{10}SO_4Br_2$:		Gefunden:
S	= 8,29	10,35%
Br	= 41,39	35,21%

Die Einwirkung von Brom auf p-Chlorbenzolsulfonessigester gab zwar ein weißes krystallinisches Reaktionsprodukt, doch hatte dasselbe keinen einheitlichen Schmelzpunkt und seine Analyse zeigt, daß auch hier kein einheitliches Halogensubstitut vorliegt:

[1]) Dissertation 88, Seite 40.

0,3072 g Substanz gaben 0,2016 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_9SO_4Br_2Cl$:	Gefunden:
S = 7,61	9,01%

Zu ähnlichen Resultaten führt die Einwirkung von Brom auf den p-Brombenzolsulfonessigester, wobei ebenfalls weiße Krystalle erhalten werden. Ihre Analyse zeigt jedoch, daß man es auch in diesem Fall mit einem einheitlichen Produkt keineswegs zu tun hat:

0,2118 g Substanz gaben 0,2552 g AgBr (Produkt 1. Darstellung.)

0,1746 g Substanz gaben 0,1546 g CO_2 und 0,0266 g H_2O } Produkt

0,2354 g Substanz gaben 0,1420 g $BaSO_4$ } 2. Darstellung.

0,1970 g Substanz gaben 0,2192 g AgBr }

Berechnet für $C_{10}H_9Br_3SO_4$:	Gefunden: 1.	2.
Br = 51,63	51,25	47,37%
C = 26,02		24,21%
H = 1,93		1,70%
S = 6,89		8,28%

Verseift man nun dieses bei Einwirkung von Brom auf p-Chlorbenzolsulfonessigester entstehende Produkt mit alkoholischer Kalilauge, so gelangt man zum Dibrommethyl-p-chlorbenzolsulfon, welches weiße Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 115° bildet. Dieses Spaltungsprodukt ist, wie seine Analyse beweist, tatsächlich nach der Formel zusammengesetzt:

$$C_6H_4ClSO_2CHBr_2,$$

Dibrommethyl-p-chlorbenzolsulfon.

0,1056 g Substanz gaben 0,0806 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_7H_5ClSO_2Br_2$:	Gefunden:
S = 10,48	10,19%

Es beweist, daß in dem nicht rein zu erhaltenden Bromsubstitut des p-Chlorbenzolsulfonessigesters die Wasserstoffatome der CH_2-Gruppe durch Brom wirklich ersetzt sind.

Eine analoge Verseifung des p-Brombenzolsulfonessigesters führte zu dem in weißen Blättchen krystallisierenden und bei 118° schmelzenden

Dibrommethyl-p-brombenzolsulfon,
$C_6H_4BrSO_2CHBr_2$.

0,1502 g Substanz gaben 0,2170 g AgBr.

0,1366 g Substanz gaben 0,0826 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_7H_5Br_3SO_2$:	Gefunden:
Br = 61,68	61,49%
S = 8,30	8,15%

Von J. Tröger und W. Hille vorliegende Versuche über Einwirkung von Halogen auf arylsulfonierte Acetamide lehren, daß bei diesen durch Einwirkung von Brom und Alkalilauge Abspaltung der $CONH_2$-Gruppe eintritt und man zu ähnlichen Verbindungen gelangt, wie sie bei Einwirkung von Brom auf Arylsulfonessigsäure von Engelhardt schon erhalten sind. Die Hofmann'sche Synthese läßt sich bei Arylsulfonacetamiden nicht mehr ausführen und gelingt es nur dann zu sogenannten Brom- bezw. Chloramiden zu gelangen, wenn man die Amide in Eisessig mit Brom- bezw. Chlor behandelt. Hierbei wird der Wasserstoff der NH_2-Gruppe durch Chlor resp. Brom ersetzt; gleichzeitig tritt aber auch eine Substitution von Brom oder Chlor in der Methylengruppe ein und solche in der CH_2-Gruppe substituierten Brom- resp. Chloramide liefern dann bei Einwirkung von Natronlauge wieder Halogenderivate von Methylarylsulfon.

Die Einwirkung von Brom bei den arylsulfonierten Acetonitrilen geht glatt von statten, ohne daß die CN-Gruppe hierbei eine Veränderung erfährt, und es werden nur die beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe durch Brom ersetzt. Solche Produkte erhält man, wenn die Nitrile in wenig Alkohol oder besser in Eisessig gelöst mit Brom behandelt werden. Dieselben sind gut krystallisierende Körper, in denen schon beim Schütteln mit feuchtem Silberoxyd das Halogen sich reaktionsfähig erweist.

Benzolsulfondibromacetonitril,
$C_6H_5SO_2CBr_2CN$.

Stäbchen vom Schmelzpunkt 123°.

0,2874 g Substanz gaben 0,2028 g $BaSO_4$.
0,1898 g Substanz gaben 0,1966 g CO_2 und 0,0290 g H_2O.
0,2278 g Substanz gaben 0,2522 g AgBr.
0,1734 g Substanz gaben 6,6 ccm N bei 22° und 761 mm.

Berechnet für $C_8H_5SO_2Br_2N$:		Gefunden:
Br	= 47,17	47,12%
N	= 4,13	4,41%
S	= 9,44	9,69%
H	= 1,48	1,71%
C	= 28,32	28,25%

p-Chlorbenzolsulfondibromacetonitril,
$C_6H_4ClSO_2CBr_2CN$.

Stäbchen vom Schmelzpunkt 126°.

0,1842 g Substanz gaben 6,2 ccm N bei 21° und 762 mm.

Berechnet für $C_8H_4ClSO_2Br_2N$:		Gefunden:
N	= 3,74	3,92%

p-Brombenzolsulfondibromacetonitril,
$C_6H_4BrSO_2CBr_2CN$.

Stäbchen vom Schmelzpunkt 129°.

0,1770 g Substanz gaben 0,2374 g AgBr.

Berechnet für $C_8H_4Br_3SO_2N$:	Gefunden:
Br = 57,39	57,09%

p-Jodbenzolsulfondibromacetonitril,
$C_6H_4JSO_2CBr_2CN$.

Stäbchen vom Schmelzpunkt 131°.

0,3186 g Substanz gaben 0,1654 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_8H_4JSO_2NBr_2$:	Gefunden:
S = 6,89	7,13%

Wie schon früher erwähnt, sollte in dieser Arbeit auch versucht werden, von den Oximen bezw. deren Derivaten, die man mit Arylsulfonacetonitrilen erhält, durch Ersatz der NOH-Gruppe oder der NOR-Gruppe zu Ketonnitrilen von der allgemeinen Formel RSO_2COCN zu gelangen. Schwache und starke Säuren, die zu diesem Zweck auf Oxime und ihre Derivate einwirkten, ergaben zwar eine Umsetzung, doch ist es bisher nicht gelungen, größere Mengen von solchen Ketonnitrilen zu fassen. Die Ausbeute an Spaltungsprodukten war stets so gering, daß vorläufig von einer Analyse abgesehen werden mußte. Auf diese Weise konnte man also zu derartigen Ketonnitrilen nicht kommen, wohl aber gelang es, durch Einwirkung von Brom auf die Natriumsalze von Oximen der Formel $RSO_2CNOHCN$, die Isonitrosogruppe abzuspalten und durch Brom zu ersetzen. Auf diese Weise gelangt man zu gleichen Derivaten, wie wenn man das Brom direkt auf die Nitrile einwirken läßt.

Zur Darstellung dieser Produkte löst man die Natriumsalze der betreffenden arylsulfonierten Acetonitrile in der fünffachen Menge Wasser und gibt unter Kühlung Brom im Ueberschuß hinzu. Es scheidet sich ein gelbbraunes Oel aus, das nach Verjagen des überschüssigen Broms durch Erwärmen auf dem Wasserbade eine fast wasserhelle Farbe annimmt und durch kräftiges Schütteln leicht zum Erstarren gebracht werden kann. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man schöne Krystalle in Stäbchenform, die, wie die Analyse zeigt, der Formel entsprechen:
RSO_2CBr_2CN.

Benzolsulfondibromacetonitril, $C_6H_5SO_2CBr_2CN$.

Stäbchen vom Schmelzpunkt 123°.

0,1971 g Substanz gaben 0,2192 g AgBr.

Berechnet für $C_8H_5SO_2Br_2N$:	Gefunden:
Br = 47,17	47,33%

p-Chlorbenzolsulfondibromacetonitril, $C_6H_4ClSO_2CBr_2CN$.

Stäbchen vom Schmelzpunkt 126°.

0,2354 g Substanz gaben 0,1506 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_8H_4Br_2ClSO_2N$:	Gefunden:
S = 8,56	8,78%

p-Brombenzolsulfondibromacetonitril, $C_6H_4BrSO_2CBr_2CN$.

Stäbchen vom Schmelzpunkt 129°.

0,2148 g Substanz gaben 0,2892 g AgBr.
0,2310 g Substanz gaben 7 ccm N bei 21° und 762 mm.
0,3216 g Substanz gaben 0,1833 g $BaSO_4$.
0,2228 g Substanz gaben 0,0224 g H_2O und 0,1858 g CO_2.

Berechnet für $C_8H_4Br_3SO_2N$:	Gefunden:
Br = 57,39	57,29%
N = 3,35	3,53%
S = 7,67	7,83%
C = 22,97	22,75%
H = 0,96	1,13%

p-Jodbenzolsulfondibromacetonitril, $C_6H_4JSO_2CBr_2CN$.

Stäbchen vom Schmelzpunkt 131°.

0,1836 g Substanz gaben 5 ccm N bei 24° und 763 mm.

Berechnet für $C_8H_4JSO_2Br_2N$:	Gefunden:
N = 3,01	3,14%

Versuche nun, in diesen halogenierten Ketonnitrilen Halogen gegen O auszutauschen, lehrten, daß bei Einwirkung von Wasser eine Abspaltung von HBr und Ersatz von Br_2 durch O nicht eintritt. Bei Einwirkung von frisch bereitetem feuchtem Silberoxyd tritt Bildung von Bromsilber auf, doch konnte bisher noch kein einheitlicher Körper erhalten werden, da der Lösung der Aufgabe sich noch praktische Schwierigkeiten entgegenstellten.

Am glattesten reagieren diese Halogenverbindungen in alkoholischer Lösung mit K_2S-Lösung. Die Reaktion tritt bereits in der Kälte unter Abscheidung von KBr ein. Sollte es möglich sein, zu wohlcharakterisierten Verbindungen der Formel RSO_2CSCN zu gelangen, so wäre es nicht ausgeschlossen, daß sich diese Körper durch Einwirkung von frisch bereitetem HgO entschwefeln und somit in Verbindungen der Formel RSO_2COCN überführen ließen.

Mitteilung aus dem Institut für Pharmazie und Nahrungsmittelchemie der Universität Jena.

Ueber die unverseifbaren Bestandteile des Japantalges.

Von H. Matthes und W. Heintz.

(Eingegangen den 2. XII. 1909.)

Die unverseifbaren Bestandteile des Japantalges sind bisher noch nicht eingehend untersucht worden. Man beschränkte sich auf die Feststellung des Prozentgehaltes. Dieser wurde von Allen und Thomson zu 1,14, von Harris zu 1,1, von Geitel und van der Want zu 1,48—1,63 und von Ulzer zu 1,31 ermittelt. Wir fanden 0,68% nach zweimaliger Verseifung.

Der geringe Gehalt und wohl auch das amorphe, salbenartige Aussehen des Unverseifbaren mag der Grund gewesen sein, daß bisher eine eingehendere Untersuchung unterblieben ist. In der Tat bereitete auch die Zerlegung in Einzelbestandteile große Schwierigkeiten.

Wir zerlegten das Unverseifbare des Japantalges in folgende Körper:

1. ca. 60% ungesättigte, sauerstoffhaltige, flüssige Produkte.
2. Myricylalkohol, $C_{30}H_{62}O$. Schmp. 88°.
3. Phytosterin mit einer Doppelbindung. Schmp. 139°.
4. Cerylalkohol. Schmp. 79°.
5. Gesättigter Alkohol vom Schmelzpunkt 65°, wahrscheinlich $C_{19}H_{40}O$.

Experimenteller Teil.

Zur Verarbeitung gelangten 9,5 kg Japantalg, bezogen von der Firma E. Merck in Darmstadt. Der Japantalg war von gelblichweißer Farbe, zeigte einen muscheligen krystallinischen Bruch, leicht löslich in Aether, Benzol und Petroläther, dagegen unlöslich in kaltem absoluten Alkohol. In diesem löste er sich beim Erwärmen und schied sich beim Erkalten wieder als körnige, krystallinische Masse ab.

Die Bestimmung der Konstanten hatte folgendes Ergebnis:

Spezifisches Gewicht	1,0032
Schmelzpunkt	53—53,5°
Säurezahl	17,8
Esterzahl	193,0
Verseifungszahl	210,8
Jodzahl	10,6
Reichert-Meißlsche Zahl	3,1
Hehnerzahl	89,0

Die Hehnerzahl wurde ohne Berücksichtigung des Unverseifbaren bestimmt.

Je 500 g Japantalg wurden mit 1 kg alkoholischer Kalilauge (200 g KOH in 1 l 70%igem Alkohol) eine Stunde lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Die klare Seifenlösung, welche stark braun gefärbt war und schwach nach Oenanthol roch, wurde mit 3 kg Wasser verdünnt, mit Aether gesättigt und im Hagemann'schen Extraktionsapparat 10 Stunden lang mit Aether extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Aethers der gesammelten Auszüge wurde der Rückstand nochmals mit 500 g obiger Kalilauge verseift und in der oben beschriebenen Weise mit Aether extrahiert. Die Aetherauszüge des nunmehr zweimal verseiften Japantalges wurden zur Entfernung der mitgerissenen Seifeteilchen vielfach mit Wasser gewaschen und der Aether alsdann abdestilliert. Aus 9,5 kg Japantalg wurden so 65 g unverseifbare Anteile = 0,68% als gelbbraune, eigenartig riechende, salbenartige Masse gewonnen.

Die Jodzahl nach v. Hübl betrug nach 24 Stunden = 36,25.

Phytosterinreaktionen.

Salkowski-Hesse: Chloroform rot; Schwefelsäure stark grüne Fluoreszenz.

Hirschsohn: schwach rosa, später rot, nach 24 Stunden rotbraun.

Liebermann-Burchard: rotbraun, dann dunkelgrün.

Udranski: rotbraun, blau, grün.

Trennung des Unverseifbaren.

Um das Unverseifbare in einen festen und einen flüssigen Teil zu zerlegen, wurde es mit wenig gekühltem Petroläther (Sdp. 50°) in der Kälte durchgeknetet; die unlöslichen Teile wurden abgesaugt und mit kaltem Petroläther nachgewaschen. Die feste

fast geruchlose, grauweiße Masse schmolz bei ca. 80°. Ausbeute ca. 9 g. Der Petrolätherauszug war stark gelbbraun gefärbt und enthielt, wie später gezeigt werden soll, neben noch geringen Mengen an festen Stoffen in der Hauptsache ein flüssiges Produkt.

Die feste Masse wurde durch Erwärmen in wenig Chloroform gelöst. Beim Erkalten schied sich eine weiße, körnige Krystallmasse aus, die abgesaugt und nachgewaschen bei ca. 88° schmolz. Die Verbindung wurde als Melissylalkohol erkannt. Der in kaltem Chloroform lösliche Teil schmolz zwischen 70—72° und gab keine Phytosterinreaktion; Phytosterin war also, entgegen den bisherigen Erfahrungen, in dem öligen Teil in Lösung geblieben. Dieser besaß eine Jodzahl von 21,2 und gab die Salkowski-Hesse'sche Phytosterinreaktion; beim längeren Stehen in Kältemischung schieden sich wiederum feste Körper aus. Die Substanz wurde nochmals mit wenig Petroläther (Sdp. 50°) durchgerührt und längere Zeit in Kältemischung gestellt. Im Eistrichter wurden die ausgeschiedenen Flocken abgesaugt; so wurde nach dem Auswaschen mit Petroläther eine weiße salbenartige Masse vom Schmelzpunkt 66° erhalten, welche die Salkowski-Hesse'sche Reaktion nicht gab.

Aus dem öligen in Petroläther gelösten Teil schieden sich nach Verdunstung des Lösungsmittels beim Stehen in Kältemischung weitere feste Anteile aus. Der gesamte Petrolätherrückstand wurde mit wenig kaltem absoluten Alkohol angerührt und auf diese Weise ein bei 65° schmelzender Körper erhalten, welcher Phytosterinreaktion nicht zeigte.

Das alkoholische Filtrat wurde nunmehr einige Wochen lang in den Eisschrank gestellt; zunächst entstand ein geringer flockiger Niederschlag, nach Verlauf von mehreren Wochen waren schöne, derbe, weiße Krystalle ausgefallen. Der flockige Niederschlag wurde durch Abschlemmen entfernt, die Krystalle abgesaugt und mit absolutem Alkohol nachgewaschen. Die Substanz gab die für das Phytosterin charakteristische Salkowski-Hesse'sche Farbenreaktion und schmolz bei 135°. Ausbeute ca. 0,7 g.

Durch Einengen der alkoholischen Mutterlauge und Einstellen derselben in eine Kältemischung konnte, nach dem Impfen der Lösung mit einem bei 135° schmelzenden Krystall, noch ein klein krystallinischer, fast weißer Körper gewonnen werden, der bei ca. 120° schmolz und ebenfalls die Phytosterinreaktion zeigte.

Myricylalkohol (Melissylalkohol).

Der in kaltem Chloroform unlösliche, bei ca. 88° schmelzende Körper wurde wiederholt aus Aether umkrystallisiert und als Melissylalkohol erkannt. Er zeigte vollkommen die Eigenschaften desselben, krystallisierte aus Aether in weißen feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 88° und war in absolutem Alkohol, Petroläther, Aether und Chloroform in der Kälte schwer, leichter in der Wärme löslich. Die Ausbeute betrug ca. 5 g.

Die Verbrennung der bei 105° getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

1. 0,1372 g Substanz gaben 0,4112 g CO_2 und 0,1748 g H_2O.
2. 0,1104 g Substanz gaben 0,3318 g CO_2 und 0,1394 g H_2O.

Myricylalkohol:

Berechnet für $C_{30}H_{62}O$:	Gefunden: 1.	2.
C = 82,10	81,74	81,97%
H = 14,25	14,25	14,13%

Das Molekulargewicht wurde durch Siedepunktserhöhung in Benzol als Lösungsmittel zu 432,5 bestimmt. Berechnet: 438,5.

Zur weiteren Identifizierung wurde das Acetat hergestellt. Schmp. 75°.

0,1464 g Substanz gaben 0,4283 g CO_2 und 0,1768 g H_2O.

Berechnet für $C_{32}H_{64}O_2$:	Gefunden:
C = 79,93	79,79%
H = 13,42	13,51%

Den Essigsäureester des Myricylalkohols haben Benedikt-Ulzer[1]) aus einem bei 85,5° schmelzenden Alkohol gewonnen; sie geben als Schmelzpunkt 70° an. Gascard[2]) findet 73°, während H. Matthes und H. Sander[3]) ebenfalls 75° als Schmelzpunkt des Melissylacetats angeben.

Phytosterin.

Die Reingewinnung des Phytosterins war recht schwierig. Während nach den bisherigen Erfahrungen das Phytosterin, welches in kaltem Petrolbenzin unlöslich ist, durch Ausfrieren aus der Lösung von den öligen Teilen getrennt werden konnte, wurde in

[1]) Wiener Monatshefte für Chemie 9, 581.
[2]) Bull. de la Soc. Chim. (3), 11, 186.
[3]) Arch. d. Pharm. 246. Bd., 1908, 165—177.

diesem Fall das nur in sehr geringen Mengen vorhandene Phytosterin von dem flüssigen unverseifbaren Anteil völlig in Lösung gehalten. Wie schon erwähnt, wurden aus der alkoholischen Lösung des flüssigen Teils nach wochenlangem Stehen Krystalle vom Schmelzpunkt 135° gewonnen, welche die Salkowski-Hesse'sche Phytosterinreaktion gaben. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wurden weiße, sternförmig angeordnete Nadeln erhalten, die konstant bei 139° schmolzen.

Ebenso konnte aus dem bei 120° schmelzenden Körper Phytosterin von derselben Krystallform und gleichem Schmelzpunkt isoliert werden. Gesamtausbeute an Phytosterin 1 g.

Verbrennung der lufttrockenen Substanz.

1. 0,1007 g Substanz gaben 0,2990 g CO_2 und 0,1073 g H_2O.
2. 0,1327 g Substanz gaben 0,3922 g CO_2 und 0,1395 g H_2O.

Berechnet für $C_{27}H_{44}O + H_2O$:	Gefunden: 1.	2.
C = 80,53	80,98	80,61%
H = 11,52	11,92	11,76%

Die spezifische Drehung des Phytosterins wurde zu — 22,11° ermittelt, sie ist ungefähr gleich hoch wie bei dem Baumwollsamenölphytosterin —23,14.

Die Jodzahl nach von Hübl betrug 61,81, daraus geht hervor, daß das Japantalg-Phytosterin nur ein Dibromid zu bilden vermag.

Phytosterinreaktionen.

Salkowski-Hesse: Chloroform erst gelbrot, dann kirschrot; Schwefelsäure starke, grüne Fluoreszenz.

Hirschsohn: rot, blauviolett, rotbraun

Liebermann-Burchard: rosa, violett, blau, grün.

Tschugaeff: eosinrot.

Udranski: rot, violett, grün, blau.

Zur weiteren Identifizierung wurde das Acetat (Schmp. 126°) und das Propionat (Schmp. 114°) dargestellt.

Cerylalkohol.

Die bei 65° und 66° schmelzenden Körper wurden vereint und aus absolutem Alkohol so lange krystallisiert, bis ein in feinen Nadeln krystallisierender Körper vom Schmelzpunkt 79° erhalten war. Die Verbindung nahm kein Jod auf und gab keine Phytosterinreaktion. Ausbeute: 0,3 g.

0,1148 g Substanz gaben 0,3490 g CO_2 und 0,1461 g H_2O.

Berechnet für $C_{26}H_{54}O$:	Berechnet für $C_{27}H_{56}O$:	Gefunden:
C = 81,56	C = 81,74	82,91%
H = 14,23	H = 14,23	14,24%

Das Acetat schmolz bei 65°.

Da sich Cerylalkohol nach der vorliegenden Literatur immer nur in kleinen Mengen und fast stets als Begleiter des Myricylalkohols findet, so kann die Verbindung wohl als solcher angesprochen werden. Dies um so mehr, weil Schmelzpunkt des Alkohols und des Acetats scharf stimmen. Der geringen Materialmenge wegen konnten weitere Untersuchungen (Molekulargewichtsbestimmungen, mehrmalige Verbrennungen) nicht ausgeführt werden.

Flüssiger Anteil.

Nach dem Verdunsten des Alkohols aus der vom Phytosterin nach Möglichkeit befreiten Lösung blieb eine gelbbraun gefärbte Flüssigkeit zurück, die in Kältemischung zu einer gleichmäßigen, salbenartigen Masse erstarrte.

Die Refraktion betrug bei 40° = 1,4822, die Jodzahl nach von Hübl nach 24 Stunden war 40,12. Der flüssige Anteil wurde der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen, wobei folgende 5 Fraktionen erhalten wurden:

1. Dünnflüssiges farbloses Oel, bei 100—130°, bei 15 mm Druck.
2. Etwas dicker flüssig, fast farbloses Oel bei 130—185°, 15 mm Druck.
3. Eine halbfeste Masse bei 185—285°, 15 mm Druck.
4. Dickflüssiges gelbbraunes Oel, bei 285—300°, 15 mm Druck.
5. Zähflüssig braunes Oel, bei 300—315°, 15 mm Druck (zersetzt!).

Es gelang nicht eine Fraktion von konstantem Siedepunkt zu erhalten. Im Destillationskolben blieb eine zähe, stark braun gefärbte Masse zurück. Von sämtlichen Fraktionen wurde die Jodaufnahmefähigkeit, sowie der Brechungsindex bestimmt; die halbfeste Fraktion 3 soll an anderer Stelle behandelt werden.

Die Jodzahlen nach von Hübl betrugen für die einzelnen Fraktionen: 1 = 23,82; 2 = 34,44; 4 = 51,81 und 5 = 146,4 bei 24 Stunden Einwirkungsdauer.

Die Refraktion betrug bei 40° bei Fraktion 1 = 1,4326; bei 2 = 1,4461; bei 4 = 1,4956 und bei 5 = 1,4966.

Der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff betrug bei Fraktion 1 = 75,63% bezw. 13,00%, bei Fraktion 2 = 75,70% bezw. 12,48%, bei Fraktion 4 = 82,90% bezw. 12,39% und bei Fraktion 5 = 82,15% bezw. 12,03%. Jodaufnahmefähigkeit und Refraktion nehmen also mit steigendem Siedepunkt und Kohlenstoffgehalt zu.

Das Molekulargewicht wurde für Fraktion 1 zu 172 ermittelt.

Die Fraktionen 1, 2, 3 und 4 zeigten fast die gleichen Phytosterinreaktionen wie das reine aus Japantalg isolierte Phytosterin.

Fraktion 3.

Der bei der Vakuumdestillation zwischen 185° und 285° übergehende Teil war halbfest. Beim Erwärmen entstand eine stark gelbbraun gefärbte, aromatisch riechende Flüssigkeit, die in absolutem Alkohol gelöst, beim Erkalten zu einer gallertartigen Masse erstarrte. Zur Trennung des festen Körpers von dem flüssigen öligen Produkt wurde Fraktion 3 in wenig Petroläther gelöst und zur Krystallisation beiseite gestellt. Nach längerem Stehen schied sich eine krystallinische Masse aus, die nach wiederholten Krystallisationen aus Petroläther in schönen, seidenglänzenden Blättchen erhalten wurde. Der Schmelzpunkt lag bei 65°. Phytosterinreaktion zeigte der Körper nicht.

Sein Acetat schmolz nach einmaliger Krystallisation aus absolutem Alkohol bei 41°.

0,1019 g Substanz gaben 0,2989 g CO_2 und 0,1283 g H_2O.

Berechnet		
für $C_{18}H_{38}O$:	für $C_{19}H_{40}O$:	Gefunden:
C = 79,91	C = 80,20	80,00%
H = 14,16	H = 14,17	14,10%

Die Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung in 20 g Benzol als Lösungsmittel hatte folgendes Resultat:

0,0562 g Substanz = 0,05° Depression.
Hieraus berechnet sich das Molekulargewicht 286,62.
Berechnet für $C_{18}H_{38}O$ = 270,3.
Berechnet für $C_{19}H_{40}O$ = 284,3.

Der Alkohol nahm kein Jod auf, war also gesättigt. Oktodecylalkohol von der Formel $C_{18}H_{38}O$ krystallisiert nach

Lewkowitsch[1]) aus Alkohol in großen silberglänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 59°; sein Acetat schmilzt bei 31°. Vielleicht handelt es sich um einen gesättigten Alkohol von der Formel $C_{19}H_{40}O$, da der Schmelzpunkt des Alkohols und der des Acetats höher liegt als beim Oktodecylalkohol.

Nach dem Verdunsten des Petroläthers blieb noch eine geringe Menge eines öligen Produktes zurück.

Der Brechungsindex bei 40° betrug = 1,4677; Jodzahl nach von Hübl = 44,66.

Dieses Oel gab Phytosterinreaktionen.

Mitteilung aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Braunschweig.

Von H. Beckurts.

Beiträge zur Kenntnis der Azo-aryl-hydrazinsulfonsäuren.

Von J. Troeger und A. Westerkamp.

(Eingegangen den 30. XI. 1909.)

Troeger und Hille[2]) haben die Darstellung eines neuen, aus m-Toluidin bereiteten Indikators beschrieben. Derselbe entsteht, wenn man m-Toluidin in der üblichen Weise diazotiert und in die Diazolösung einen langsamen Strom von SO_2-Gas einleitet. Die Konstitution dieses Körpers wurde zuerst falsch gedeutet, später aber[3]) wurde der Körper als eine Hydrazinsulfonsäure erkannt, der die Formel $C_6H_3(CH_3)N:NC_6H_3(CH_3)NH.NHSO_3H$ zukommt. Diese Formel fand ihre Bestätigung in verschiedenen charakteristischen Reaktionen, sowie in dem synthetischen Aufbau dieser Hydrazinsulfonsäure, den Tröger und Puttkammer[4]) beschrieben haben. Schon Königs[5]) hatte Spuren eines analogen

[1]) Lewkowitsch, Chem. Technolog. u. Analyse der Oele, Fette und Wachse, 1905, Bd. I, 142.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. (2), 68, 297.

[3]) Journ. f. prakt. Chem. (2), 72, 511 und Ber. 40, 206.

[4]) Ber. 40, 210.

[5]) Ber. 10, 1531.

Körpers erhalten, den er aber scheinbar als verunreinigendes Nebenprodukt ansah und daher unbeachtet ließ als er schweflige Säure auf eine Benzoldiazoniumchloridlösung einwirken ließ. Das Hauptprodukt der von Königs beschriebenen Reaktion war das weiße, krystallinische Sulfazid $C_6H_5NH.NHSO_2C_6H_5$, und das von Königs nicht näher untersuchte Nebenprodukt ist von Tröger, Hille und Vasterling[1]) als eine Azobenzol-p-hydrazinsulfonsäure von der Formel $C_6H_5N:NC_6H_4NH.NHSO_2H$ erkannt worden.

Es ist nun auf Grund späterer rein empirischer Versuche gelungen, die Versuchsbedingungen so abzuändern, daß der von Königs unbeachtet gebliebene rote Bestandteil beim Einleiten von SO_2-Gas in eine Benzoldiazoniumchloridlösung zum Hauptprodukt und das Sulfazid zum Nebenprodukt wird. Tröger und Franke[2]) haben nämlich gezeigt, daß man bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf eine Benzoldiazoniumsulfatlösung je nach den Bedingungen, die man einhält, zu drei verschiedenen Produkten gelangt, nämlich zu Benzoldiazoniumsulfit oder zum Sulfazid oder zur Azobenzol-p-hydrazinsulfonsäure. Das Benzoldiazoniumsulfit entsteht, wenn ein großer Ueberschuß von Säure in der Diazoniumlösung vorhanden ist, Sulfazid bildet sich, wenn kein zu großer Säureüberschuß vorhanden und die Diazoniumlösung genügend verdünnt ist, während man zur roten Sulfonsäure gelangt, wenn bei geringem Säureüberschuß die Diazoniumlösung wenig verdünnt ist.

Die Maximalausbeute an der roten Azobenzol-p-hydrazinsulfonsäure wurde durch verschiedene Versuche auf rein empirischem Wege von Tröger und Müller[3]) ermittelt. Während nun die aus Benzoldiazoniumsalz und SO_2 entstehende Azobenzol-p-hydrazinsulfonsäure ganz bestimmte Versuchsbedingungen zu ihrer Bereitung erfordert, bildet sich die von Tröger und Hille erhaltene Dimethylazobenzol-p-hydrazinsulfonsäure außerordentlich leicht, sobald man SO_2-Gas in eine m-Toluoldiazoniumsulfatlösung einleitet. Bis vor einiger Zeit schienen diese beiden Sulfonsäuren die einzigen Hydrazinsulfonsäuren zu sein, die man bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Diazoniumlösungen aromatischer Amine erhält, bis es vor kurzem auch gelungen ist, bei der Darstellung der p-Toluolsulfinsäure nach der Gattermann'schen Methode bei der Einwirkung von SO_2-Gas auf p-Toluoldiazoniumchloridlösung eine allerdings sehr minimale Menge einer roten Sulfonsäure zu

[1]) Journ. f. prakt. Chem. (2), 72, 527.
[2]) Arch. d. Pharm. 244, 307.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. (2), 78, 371.

erhalten. Leider steht es noch nicht fest, unter welchen Konzentrationsbedingungen eine Maximalausbeute an dieser Sulfonsäure entsteht, da bisher die blutrote Sulfonsäure immer nur in sehr geringer Menge neben dem p-Toluolsulfazid, das auch hier als Hauptprodukt auftritt, erhalten wurde. Welche Konstitution diese rote Säure besitzt, soll noch näher geprüft werden. Doch ist mit Sicherheit anzunehmen, daß es sich hier um eine Hydrazinsulfonsäure handeln dürfte, da sie wie die bisher dargestellten analogen Produkte intensiv gefärbt ist und mit Basen Salze bildet. So wurde z. B. mit essigsaurem p-Toluidin analog den weiter unten beschriebenen synthetisch aufgebauten Hydrazinsulfonsäuren ein p-Toluidinsalz[1]) in Form goldgelber Blättchen erhalten, aus dem man mit Mineralsäuren die ursprüngliche Säure regenerieren kann. Von Tröger und Puttkammer wurde gezeigt, daß man diese aus diazotiertem Anilin bezw. m-Toluidin durch Einleiten von SO_2 direkt entstehenden Hydrazinsulfonsäuren $C_6H_5N:NC_6H_4NH.NHSO_3H$ bezw. $C_6H_4(CH_3)N:NC_6H_3(CH_3)NH.NHSO_3H$ auch synthetisch aufbauen kann, wenn man Amidoazobenzol oder Amidoazotoluol diazotiert, die entstehenden Diazoniumsalze mit Kaliumsulfitlösung in diazobenzolsulfonsaure bezw. diazotoluolsulfonsaure Salze verwandelt, diese dann mit Schwefelammon zu hydrazinsulfonsauren Salzen reduziert und schließlich aus deren Lösung mit Mineralsäuren die freien Hydrazinsulfonsäuren abscheidet. Zu dieser Synthese ist es nötig, daß die bei Einwirkung von Alkalisulfit zunächst gebildeten labilen Salze durch längeres Stehen[2]) nach ihrer Bildung in die stabilen diazosulfonsauren Salze verwandelt werden. Der Prozeß spielt sich im Sinne folgender Gleichungen ab:

I. $C_6H_5N:NC_6H_4NH_2.HCl + NO.OH = 2\,H_2O + C_6H_5N:NC_6H_4N:NCl.$

II. $C_6H_5N:NC_6H_4N:NCl + K_2SO_3 = KCl + C_6H_5N:NC_6H_4N:NOSO_2K = C_6H_5N:NC_6H_4N:NSO_3K.$
labiles Salz — stabiles Salz

III. $C_6H_5N:NC_6H_4N:NSO_3K + NH_4SH = NH_3 + S + C_6H_5N:NC_6H_4NH.NHSO_3K.$

IV. $C_6H_5N:NC_6H_4NH.NHSO_3K + HCl = KCl + C_6H_5N:NC_6H_4NH.NHSO_3H.$

---

[1]) Die Stickstoffbestimmung dieses Salzes ergab 16,51% N. Das p-Toluidinsalz einer Toluol-azo-Toluol-hydrazinsulfonsäure verlangt 16,39% N.

[2]) Die Zeit, welche diese Salze zur Umwandlung brauchen, ist in den einzelnen Fällen eine verschiedene.

Auffallend ist entschieden die Bildung solcher Hydrazinsulfonsäuren, wie sie bei der Einwirkung von SO_2 auf diazotiertes Anilin und m-Toluidin beobachtet wurde. SO_2 muß hierbei gleichzeitig reduzierend und sulfurierend wirken, und außerdem muß eine eventuell als Zwischenprodukt entstehende Hydrazinsulfonsäure sich sofort mit der Diazoniumlösung kuppeln zu einer Azobenzol- bezw. Dimethylazobenzolhydrazinsulfonsäure. Es müssen aber, wie die früheren Versuche lehren, ganz bestimmte Bedingungen erfüllt sein, wenn man mit SO_2 auf direktem Wege solche Hydrazinsulfonsäuren aus diazotierten Aminen erhalten will. Beim Anilin und m-Toluidin konnten auf empirischem Wege die Versuchsbedingungen festgelegt werden; beim p-Toluidin ist der erste Schritt getan, d. h. die Bildung einer geringen Menge einer solchen Hydrazinsulfonsäure beobachtet worden, und muß durch weitere Versuchsreihen die Ausbeute zu erhöhen versucht werden. Beim o-Toluidin und anderen in dieser gleichen Richtung untersuchten Aminen hat bisher die Bildung von solchen Sulfonsäuren auch nur in Spuren nicht ermittelt werden können. Um so auffallender war es daher, als es Tröger und Puttkammer gelang, aus Amidoazo-o-toluol eine Hydrazinsulfonsäure auf dem oben angedeuteten Wege aufzubauen. Die vorliegende Arbeit bezweckte nun den synthetischen Aufbau weiterer Hydrazinsulfonsäuren, ausgehend von Amidoazokörpern. In allen bisher experimentell geprüften Fällen gelang denn auch ihre Darstellung und führte zu roten, blauen, violetten und braunen Produkten, die aber in Wasser leichter löslich waren, als die zuerst beschriebenen Verbindungen und deren Reingewinnung daher mancherlei Schwierigkeit bot. Schließlich wurden zur Reinigung die Salze solcher Hydrazinsulfonsäuren mit aromatischen Aminen benutzt, die meist gut krystallisierten und zur Reingewinnung der freien Sulfonsäuren besser geeignet waren als die entsprechenden Alkalisalze. Außer diesen neuen Hydrazinsulfonsäuren und ihren organischen und ihren anorganischen Salzen ist noch eine neue Amidoazoverbindung, die als Ausgangsmaterial nötig war, dargestellt und mit ihren Derivaten in der Arbeit beschrieben worden. Um zu sehen, ob diese neuen synthetisch aufgebauten Hydrazinsulfonsäuren ein gleiches Verhalten zeigen wie diejenigen, die durch direkte Einwirkung von SO_2 auf die Diazoniumverbindungen des Anilins und m-Toluidins entstehen, wurde in den Fällen, wo die Beschaffung des Ausgangsmaterials nicht auf zu große Schwierigkeiten stieß, das Verhalten gegen $SnCl_2$ und die Bildung von Hydrazonen bei Einwirkung von Aldehyden in Gegenwart von Säuren geprüft. Bei der $SnCl_2$-Spaltung sind auch die älteren Hydrazin-

sulfonsäuren nochmals geprüft und die Spaltungsprodukte, deren Isolierung nach dem früher eingeschlagenen Verfahren viele Mühe bereitete, auf einfachere Weise identifiziert worden. Und zwar diente zur Identifizierung der bei der Spaltung erhaltenen Basen die Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Eiswasser. Auch die ursprünglich angewandte Perforation der Diamine ließ sich, wie in dem experimentellen Teil gezeigt werden wird, umgehen.

Die Zinnchlorürspaltung trat immer im Sinne folgender Gleichung ein; z. B.:

$$C_6H_5N:NC_6H_4NH.NHSO_3H + 3\,H_2 + H_2O =$$
$$C_6H_5NH_2 + NH_2.C_6H_4NH_2 + NH_3 + H_2SO_4.$$

Diese Spaltung wurde bei der Azobenzol-p-hydrazinsulfonsäure, der 2-3′-Dimethylazobenzol-p-hydrazinsulfonsäure, der 3-2′-Dimethylazobenzol-p-hydrazinsulfonsäure und der Benzol-azo-α-naphthylhydrazinsulfonsäure ausgeführt und zeigte, daß in allen diesen bisher untersuchten Fällen ein Monamin, ein Diamin, Ammoniak und Schwefelsäure entstehen. Ferner wurden aus der Azobenzol-p-hydrazinsulfonsäure und der 3-2′-Dimethylazobenzol-p-hydrazinsulfonsäure Azide dargestellt. Die Bildung dieser Azide erfolgt nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5N:NC_6H_4NH.NH_2 + NO.OH = 2\,H_2O +$$
$$C_6H_5N:NC_6H_4N\begin{matrix}\diagup N\\ \diagdown N\end{matrix}$$

Mit dem aus der Azobenzol-p-hydrazinsulfonsäure dargestellten Azid wurde auch die Zinnchlorürspaltung ausgeführt, die im Sinne folgender Gleichung verlief:

$$C_6H_5N:NC_6H_4N\begin{matrix}\diagup N\\ \diagdown N\end{matrix} + 3\,H_2 = C_6H_5NH_2 + NH_2C_6H_4NH_2 + N_2.$$

Experimenteller Teil.

I. Azobenzol-p-hydrazinsulfonsäure

$$C_{12}H_{12}N_4SO_3 = C_6H_5N:NC_6H_4NH.NHSO_3H.$$

Die Darstellung dieser Hxdrazinsulfonsäure geschah nach den Angaben von Tröger und Müller[1]). 15,0 g Anilin wurden in einer Mischung von 300,0 g Wasser und 50,0 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst und sodann in der üblichen Weise diazotiert. In die klare Diazobenzolsulfatlösung wurde dann unter Eiskühlung

[1]) Journ. f. prakt. Chem. (2), 78, 371.

schweflige Säure eingeleitet. Schon nach einigen Minuten trat eine Rotfärbung der Flüssigkeit ein, und nach mehrstündigem Einleiten war die völlige Abscheidung der roten Sulfonsäure in Form eines voluminösen, dicken Breis erfolgt. Die Reinigung dieser Sulfonsäure geschah nach den Angaben von Tröger und Franke[1]) über das Ammoniumsalz.

Zinnchlorürspaltung der freien Säure.

Bereits Tröger, Hille und Vasterling haben die Azobenzol-p-hydrazinsulfonsäure mittels Zinnchlorür gespalten und als Spaltungsprodukte Anilin, p-Phenylendiamin, Ammoniak und Schwefelsäure nachgewiesen. Da dieser Versuch jedoch nur ein orientierender war, so ist derselbe wiederholt worden, und sind unter Abänderung des früher eingeschlagenen Verfahrens auch dieses Mal die obigen Spaltungsprodukte nachgewiesen worden. Ausgeführt wurde die Spaltung folgendermaßen: In eine gelinde erwärmte Zinnchlorürlösung (25,0 g $SnCl_2$ + 60,0 g HCl vom spezifischen Gewicht 1,19) wurden 10,0 g der freien Hydrazinsulfonsäure in kleinen Anteilen eingetragen und das Erwärmen bis zum Verschwinden der roten Säure fortgesetzt. Das mit Wasser stark verdünnte Reaktionsprodukt wurde mit Schwefelwasserstoff entzinnt und darauf das farblose Filtrat im Vakuum unter schwacher Wärmezufuhr eingeengt. Das so konzentrierte Filtrat wurde nun mit Natronlauge alkalisch gemacht und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Dabei gingen Anilin und Ammoniak in das Destillat über. Ersteres wurde durch die Runge'sche Chlorkalkprobe und Darstellung der bei 115° schmelzenden Acetylverbindung nachgewiesen. Zur Bereitung der Acetylverbindung diente das Verfahren von Hinsberg[2]) (Schütteln mit Essigsäureanhydrid und Eiswasser). Zum Nachweis des Ammoniaks wurde das gesamte Destillat nach Zufügen eines Salzsäureüberschusses zur Trockne verdampft, der Rückstand in Alkohol gelöst und die alkoholische Lösung mit Aether versetzt, wodurch das Chlorammon abgeschieden wurde. Eine quantitative titrimetrische Chlorbestimmung lehrte, daß reines Chlorammon vorlag. Die nach dem Uebertreiben des Ammoniaks und des Anilins im Destillationskolben zurückbleibende alkalische Flüssigkeit enthält neben Natriumsulfat das Diamin. Die oben genannten Autoren isolierten nun aus dem auf ein geringes Volumen eingeengten alkalischen Rückstand das Diamin durch Perforation mit Aetherdampf. Da diese Methode aber sehr zeit-

[1]) Arch. d. Pharm. 244, 307

[2]) Ber. 23, 2962.

raubend ist, außerdem sich das freie Diamin ebenso wie fast alle Diamine durch große Unbeständigkeit auszeichnet, so wurde ein anderer Weg eingeschlagen. Die alkalische Flüssigkeit wurde nämlich mit Salzsäure angesäuert, im Vakuum unter geringer Wärmezufuhr bis fast zur Trockne verdampft und der Rückstand mit heißem Alkohol ausgezogen. Dabei blieben Natriumchlorid und Natriumsulfat zum weitaus größten Teil ungelöst, während das Chlorhydrat des Diamins in die alkoholische Lösung überging, aus der es mit Aether wieder abgeschieden wurde. Zu seiner Identifizierung wurde das erhaltene p-Phenylendiaminchlorhydrat $C_6H_4(NH_2)_2\,2\,HCl$, das durch geringe Spuren von Natriumchlorid und Natriumsulfat verunreinigt war, einerseits durch Schütteln mit der $1\frac{1}{2}$—2fachen theoretischen Menge Essigsäureanhydrid und Eiswasser in Gegenwart von frisch geschmolzenem Natriumacetat in sein Diacetylderivat, andererseits durch trockene Destillation mit Natriumkarbonat in die freie Base übergeführt. Das erhaltene Diacetyl-p-Phenylendiamin $C_6H_4{<}\begin{matrix}NHCOCH_3\ (1)\\ NHCOCH_3\ (4)\end{matrix}$ krystallisiert aus heißem Eisessig in gut ausgebildeten Oktaedern, schmilzt scharf bei 303° — Biedermann und Ledoux[1]) geben an, daß das Diacetylderivat bei einer Temperatur, die über 295° liegt, schmilzt — und ist in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Eisessigs, sehr schwer löslich. Die freie Base $C_6H_4{<}\begin{matrix}NH_2\ (1)\\ NH_2\ (4)\end{matrix}$ bildet schöne, in Wasser leicht lösliche Krystalle vom Schmelzpunkt 147°. Die Spaltung der freien Hydrazinsulfonsäure mittels Zinnchlorür und Salzsäure geht also im Sinne folgender Gleichung vor sich:

$$C_6H_5N{:}NC_6H_4NH.NHSO_3H + 3\,H_2 + H_2O =$$
$$C_6H_5NH_2 + \underset{1\quad 4}{C_6H_4NH_2NH_2} + NH_3 + H_2SO_4.$$

Spaltung des durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die obige Sulfonsäure entstehenden Azids $C_6H_5N{:}NC_6H_4N{<}\begin{matrix}N\\ \diagup\\ \diagdown\\ N\end{matrix}$ mittels Zinnchlorür und Salzsäure.

Zur Darstellung des schon früher[2]) beschriebenen Azids wurde die freie Hydrazinsulfonsäure mit festem Natriumnitrit fein verrieben und das Gemisch allmählich mit alkoholischer Salzsäure

[1]) Ber. 7, 1532.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. (2), 72, 532.

versetzt. Nach etwa 12stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Reaktionsprodukt in Eiswasser gegossen und das in gelblich braunen Flocken abgeschiedene Azid $C_6H_5N:NC_6H_4N\langle{}^{N}_{N}$ wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so kleine, bronzefarbene Krystallblättchen, die bei 90—91° schmelzen. Durch dieses modifizierte Verfahren gelang es, die Ausbeute an Azid wesentlich zu erhöhen. Die Spaltung des Azids mittels Zinnchlorür und Salzsäure konnte im Sinne folgender Gleichungen vor sich gehen:

I. $C_6H_5N:NC_6H_4N\langle{}^{N}_{N} + H_2 = C_6H_5N:NC_6H_5 + N_3H.$

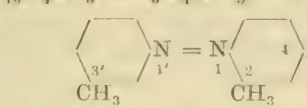
II. $C_6H_5N:NC_6H_4N\langle{}^{N}_{\|}{}^{N}_{N} + 2\,H_2 = C_6H_5NH_2 + NH_2C_6H_4N\langle{}^{N}_{\|}{}^{N}_{N}$

III. $C_6H_5N:NC_6H_4N\langle{}^{N}_{N} + 3\,H_2 = C_6H_5NH_2 + NH_2C_6H_4NH_2 + N_2.$

Wie die ausgeführten Versuche zeigen, geht die Spaltung des Azids im Sinne der Gleichung III vor sich: man erhält also neben elementarem Stickstoff Anilin und p-Phenylendiamin. Die Spaltung wurde mit einer vorher genau abgewogenen Menge Substanz in einem U-förmig gebogenen Rohre im Kohlensäurestrom in der Wärme ausgeführt und der abgespaltene Stickstoff in einem mit dem Rohr verbundenen mit 50%iger Kalilauge beschickten Absorptionsapparat aufgefangen. Die bei vier verschiedenen Versuchen abgelesene Menge Stickstoff, auf den Barometerstand von 760 mm und die jeweilige Zimmertemperatur reduziert, ergab in Prozenten: 9,86; 10,16; 10,26; 10.14 (berechnet für $N_2 = 12{,}55\%$). Der Rest des nicht abgespaltenen elementaren Stickstoffs wurde in der Flüssigkeit als Ammoniak nachgewiesen. Die bei den jedesmaligen Versuchen im Rohr zurückbleibenden bräunlichen Flüssigkeitsmengen wurden zusammengegossen, mit Wasser verdünnt, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entzinnt und nach dem Eindampfen im Vakuum auf ein geringes Volumen mit Natronlauge alkalisch gemacht und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat enthielt Anilin, nachgewiesen durch die Runge'sche Reaktion und durch Ueberführung in sein Acetylderivat. Die Isolierung des Diamins erfolgte genau so wie bei der Spaltung der freien Hydrazinsulfonsäure angegeben. Identifiziert wurde das Diamin wieder durch sein bei über 295° schmelzendes Diacetylderivat.

2. Meta-Toluol-azo-meta-toluol-p-hydrazinsulfonsäure oder 2-3′-Dimethyl-azobenzol-4-hydrazinsulfonsäure,

$$C_{14}H_{16}N_4SO_3 = C_6H_4(CH_3)N:NC_6H_3(CH_3)NH.NHSO_3H.$$



Zur Darstellung der freien Hydrazinsulfonsäure wurde m-Toluidin in der üblichen Weise diazotiert und in die klare Diazoniumlösung, etwa 12 Stunden lang, ein langsamer Strom von SO_2-Gas unter Eiskühlung eingeleitet. Die sich hierbei in Form einer voluminösen, blutroten Masse abscheidende Sulfonsäure wurde zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol und Aether ausgewaschen, getrocknet und nach den Angaben von Tröger und Puttkammer[1]) über ihr Natriumsalz gereinigt.

Spaltung der freien Hydrazinsulfonsäure mittels Zinnchlorür und Salzsäure.

Auch diese Spaltung ist bereits von Tröger, Hille und Vasterling[2]) ausgeführt worden, und werden von ihnen als Spaltungsprodukte Ammoniak, Schwefelsäure, m-Toluidin und ein Toluylendiamin angegeben. Welches von den sechs möglichen Toluylendiaminen vorlag, vermochten genannte Autoren nicht zu entscheiden, da ihnen die Isolierung des Diamins ziemliche Schwierigkeiten bot. Aus diesem Grunde wurden von neuem die Spaltungsversuche aufgenommen, und ist es mit Hilfe des bei der Azobenzol-p-hydrazinsulfonsäure angegebenen modifizierten Verfahrens gelungen, relativ größere Mengen des Diamins in Form seines Chlorhydrates zu erhalten, so daß es möglich wurde, dasselbe näher zu charakterisieren. Zur Identifizierung wurde das erhaltene Toluylendiaminchlorhydrat nach der Hinsberg'schen Methode acetyliert, und wurden so nach wiederholter Umkrystallisation aus Alkohol hellgelbe, blätterige Krystalle vom Schmelzpunkt 220° erhalten, in denen das 2,5-Diacetyl-1-2-5-Toluylendiamin $C_6H_3CH_3(1)<\begin{matrix}NHCOCH_3\ (2)\\ NHCOCH_3\ (5)\end{matrix}$ vorliegt. Die Prüfung auf Ammoniak und m-Toluidin geschah nach erfolgter Wasserdampfdestillation im Destillat, während sich Schwefelsäure in der Reduktionsflüssigkeit noch vor dem Entzinnen nachweisen ließ. Die Spaltung der

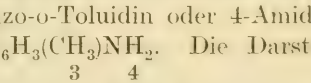
[1]) Journ. f. prakt. Chem. (2), 78, 455.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. (2), 72, 512—514.

2-3′-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure mittels Zinnchlorür und Salzsäure verläuft also nach folgendem Schema:

$$C_6H_1(CH_3)N:NC_6H_3(CH_3)NH.NHSO_3H + H_2O + 3\,H_2 =$$
$$C_6H_1(CH_3)NH_2 + NH_2C_6H_3(CH_3)NH_2 + NH_3 + H_2SO_4.$$

3. Ortho-Toluol-azo-ortho-toluolhydrazinsulfonsäure oder 3-2′-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure

$$C_{14}H_{16}N_4SO_3 = C_6H_1(CH_3)N:NC_6H_3(CH_3)NH.NHSO_3H.$$



Das Ausgangsmaterial zu dieser Hydrazinsulfonsäure bildete das o-Toluidin-azo-o-Toluidin oder 4-Amido-3.2′-dimethylazobenzol $C_6H_4(CH_3)N:NC_6H_3(CH_3)NH_2$. Die Darstellung dieses Amidoazokörpers geschah nach dem Verfahren, welches Städel und Bauer[1]) zur Darstellung von Amidoazobenzol benutzt haben. Ein Molekül salzsaures o-Toluidin (20,0 g) wurde in 6 Molekülen o-Toluidin (90 g) gelöst und hierauf bei einer Temperatur von 30—40° mit einer konzentrierten Lösung von etwas weniger als 1 Molekül Natriumnitrit (14,0 g 86%iges) diazotiert. Dabei ging die anfangs rötliche Färbung in eine tief dunkelrotbraune über. Die Reaktionsflüssigkeit wurde alsdann noch 1—2 Stunden bei einer Temperatur von 40°, dann etwa 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen und hierauf mit einer zur Bindung des Amidoazotoluols und des überschüssigen Toluidins ausreichenden Menge starker Salzsäure versetzt. Die nicht über 70° warm gewordene Flüssigkeit scheidet beim Erkalten die nahezu theoretische Menge reinen Amidoazo-o-toluolchlorhydrates ab. Dasselbe ist sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und bildet prächtige, rote, langgestreckte Täfelchen. Das Chlorhydrat wurde nun mehrmals mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht und hierauf zur Ueberführung in die freie Base mit Ammoniak behandelt. Die freie Base ist sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Aether und bildet aus verdünntem Alkohol gelbe, goldglänzende Blättchen, aus reinem Alkohol dicke, rote Prismen mit blauem Oberflächenschimmer, welche bei 100° schmelzen. Um nun, von

[1]) Ber. 19, 1954 oder Schultz, Chemie des Steinkohlenteers, 2, 180.

diesem Amidoazokörper ausgehend, zur obigen Hydrazinsulfonsäure zu gelangen, wurde derselbe (5,0 g) mit 75,0 g 25%iger Salzsäure, 500 ccm Wasser und 1,8 g Natriumnitrit (86%) diazotiert und die Diazoniumlösung in dünnem Strahl und unter beständigem Umrühren in eine mit Kaliumkarbonat stark alkalisch gemachte Kaliumsulfitlösung eingetragen. Beim Diazotieren war vor allem auf eine stark verdünnte Lösung zu achten, da das Diazoniumsalz in Wasser sehr schwer löslich ist. Beim Eintragen der Diazoniumlösung in die Kaliumsulfitlösung ist stets darauf zu achten, daß letztere alkalisch bleibt. Der Ueberschuß an Kaliumkarbonat kann sogar sehr reichlich sein, da überschüssiges Kaliumkarbonat eine bessere Abscheidung des diazosulfonsauren Salzes zur Folge hat. Unter den erwähnten Bedingungen erfolgt beim Zusetzen der Diazoniumlösung zu der Kaliumsulfitlösung eine Abscheidung des gelblich braunen, labilen Salzes $C_6H_4(CH_3)N:NC_6H_3(CH_3)N:NOSO_2K$. Nach etwa 12 stündigem Stehen ist die Umsetzung des gelblich braunen labilen Salzes in das rotbraune stabile diazosulfonsaure Kaliumsalz $C_6H_4(CH_3)N:NC_6H_3(CH_3)N:NSO_3K$ erfolgt. Dasselbe wurde abfiltriert und mit gelbem Schwefelammon der Reduktion unterworfen. Und zwar geschah die Reduktion derart, daß das noch feuchte Salz mit der zehnfachen Menge Wasser und dem halben Gewicht gelber Schwefelammonlösung[1]) zuerst auf dem Wasserbade erwärmt und dann über freier Flamme bis zum einmaligen Aufkochen erhitzt wurde. Hierbei entstand eine tiefdunkelrotbraune Lösung, aus der nach dem Filtrieren und völligen Erkalten mittels konzentrierter Salzsäure die freie Hydrazinsulfonsäure in Form eines dunkelrotbraunen, amorphen Niederschlages abgeschieden wurde. Da die freie Sulfonsäure mit Schwefel verunreinigt ist, ist eine Reinigung nur dadurch möglich, daß man sie in ihre Salze überführt und aus diesen durch Salzsäure wieder abscheidet. Die Reinigung geschah hier über das p-Toluidinsalz. Hierzu wurde die Sulfonsäure mit einer Lösung von essigsaurem p-Toluidin auf dem Wasserbade erhitzt und die entstandene Lösung heiß filtriert. Sobald sich in dem Filtrat Krystalle des p-Toluidinsalzes der Sulfonsäure abschieden, wurde letztere durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure freigemacht. Nach dem Absaugen wurde die Sulfonsäure mit Wasser gewaschen und hierauf im Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ein

[1]) Da das diazosulfonsaure Kaliumsalz viel Feuchtigkeit enthält, in diesem Zustande sich aber besser zur Reduktion eignet, als in trockenem Zustande, so tut man gut, die Menge der zur Reduktion nötigen Schwefelammonlösung auf empirischem Wege zu ermitteln.

Auswaschen mit Alkohol und Aether, wie es Tröger und Puttkammer bei der 2, 3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure angewandt haben, erwies sich hier nicht als zweckmäßig, da die Sulfonsäure in Alkohol und Aether ziemlich löslich ist.

0,1024 g Substanz gaben 0,1972 g CO_2 und 0,0458 g H_2O, entsprechend 52,52% C und 5,01% H.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{16}N_4SO_3$:	Gefunden:
C = 52,50	52,52%
H = 5,00	5,01%

Kaliumsalz der Sulfonsäure,
$C_{14}H_{15}N_4SO_3K$.

Zur Darstellung dieses Salzes gibt man die freie Sulfonsäure zu einer konzentrierten wässerigen Lösung von essigsaurem Kalium und krystallisiert das in der Kälte bereits sich bildende Kaliumsalz aus der mit Wasser hinreichend verdünnten Reaktionsflüssigkeit um. Auf diese Weise erhält man das Kaliumsalz in Form von rötlich- gelben zu Büscheln vereinigten Nadeln.

0,2340 g Substanz gaben 0,0568 g K_2SO_4, entsprechend 0,02546 g Kalium = 10,88%.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{15}N_4SO_3K$:	Gefunden:
K = 10,89	10,88%

Baryumsalz der Sulfonsäure,
$C_{28}H_{30}N_8S_2O_6Ba$.

Die Bereitung des Salzes geschah derart, daß in eine Lösung von essigsaurem Kalium die freie Sulfonsäure eingetragen und so viel Wasser hinzugesetzt wurde, daß das Kaliumsalz beim Erwärmen auf dem Wasserbade eben in Lösung ging. Zur heiß filtrierten Flüssigkeit wurde dann Chlorbaryumlösung hinzugegeben. Beim Erkalten schied die Flüssigkeit das Baryumsalz in gelben, filzigen Nadeln aus.

0,2504 g Substanz gaben 0,0754 g $BaSO_4$ = 0,0443 g Baryum, entsprechend 17,69%.

Berechnet auf die Formel $C_{28}H_{30}N_8S_2O_6Ba$:	Gefunden:
Ba = 17,72	17,69%

p-Toluidinsalz der Sulfonsäure,
$C_{14}H_{16}N_4SO_3(C_6H_4CH_3NH_2)$.

Zur Bereitung dieses Salzes schmilzt man p-Toluidin unter etwas Wasser, neutralisiert mit Essigsäure, trägt in die Lösung von essigsaurem p-Toluidin die freie Sulfonsäure ein, und krystallisiert das entstandene Salz nach Zufügen einer ausreichenden Menge Alkohol um, indem man so viel Alkohol zusetzt, daß das Salz beim

Erwärmen auf dem Wasserbade eben in Lösung geht. Die heiß filtrierte Flüssigkeit schied beim Abkühlen das p-Toluidinsalz in schönen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 158° aus.

0,2108 g Substanz gaben bei 18° und 770 mm Druck 29,8 ccm Stickstoff, entsprechend 16,47%.

Berechnet auf die Formel $C_{11}H_{16}N_4SO_3(C_7H_7NH_2)$	Gefunden:
N = 16,39	16,47%

Kondensation der 3,2′-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure mit Aldehyden.

Ebenso wie die Hydrazine, so haben auch die Hydrazinsulfonsäuren die Eigenschaft, durch Kondensation mit Aldehyden bezw. Ketonen unter Abspaltung der Sulfongruppe Hydrazone zu bilden. Die Abspaltung der Sulfongruppe erfolgt entweder, wie schon in einer früheren Mitteilung beschrieben[1]), durch Erwärmen der Hydrazinsulfonsäure mit Eisessig mit und ohne Zusatz von Mineralsäure, oder durch Erwärmen mit alkoholischer Chlor-, Brom- bezw. Jodwasserstoffsäure und Schwefelsäure. Dabei wird die Sulfonsäuregruppe als Schwefelsäure im Sinne folgender Gleichung abgespalten:

$$C_6H_4(CH_3)N{:}NC_6H_3(CH_3)NH.NHSO_3H + H_2O = C_6H_4(CH_3)N{:}NC_6H_3(CH_3)NH.NH_2 + H_2SO_4.$$

Nun wirkt der Aldehyd bezw. das Keton auf das bei der Abspaltung entstandene Hydrazin unter Bildung von Hydrazonen ein. Es entsteht hier aber nicht das freie Hydrazon, sondern die bei der Abspaltung der Sulfongruppe verwandte Mineralsäure lagert sich an das Hydrazon an und bildet mit demselben eine salzartige Verbindung. Mit alkoholischer Salzsäure, Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure resultieren dann Chloride, Bromide resp. Jodide der Hydrazone. Alkohol und Schwefelsäure, sowie Eisessig allein geben Sulfate, indem bei Anwendung von Eisessig allein die bei der Abspaltung der SO_3H-Gruppe entstehende Schwefelsäure sich an das gebildete Hydrazon addiert. Als bestes Kondensationsmittel erwies sich in fast allen Fällen alkoholische Salzsäure, indem die Kondensation relativ rasch (in 1—2 Stunden) beendigt war und die gebildeten Hydrazonchloride fast alle in alkoholischer Salzsäure schwer löslich waren, mithin gute Ausbeuten ergaben. Eisessig allein spaltete die Sulfonsäure nur sehr schwer und erst nach längerem Erhitzen (6—8 Stunden) auf dem Wasserbade. Im allgemeinen waren die gebildeten Hydrazonchloride klein krystallinische Produkte. Durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf diese Säureprodukte erhält man die freien Hydrazone, die ent-

[1]) Arch. d. Pharm. 244, 326.

weder gelb, rötlich-gelb oder rot gefärbt sind und aus geeigneten Lösungsmitteln, meist Alkohol oder Benzol umkrystallisiert werden. Sie sind unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Petroläthers. Mit Säuren bilden sie dunkelblaue, blauviolette oder auch dunkelgrüne Salze. Um zu analysenreinen Hydrazonen zu gelangen, ist es durchaus notwendig, von analysenreiner Sulfonsäure auszugehen. Die Hydrazonsalze wurden durch Anlagerung der betreffenden Säure an das freie analysenreine Hydrazon dargestellt.

o-Oxybenzyliden-3,2′-dimethylazobenzol-4-hydrazon,

$C_6H_4(CH_3)N:NC_6H_3(CH_3)NH.N:CH(OH)C_6H_4$.

Molekulare Mengen Hydrazinsulfonsäure und Salicylaldehyd wurden mit alkoholischer Salzsäure unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade im Kölbchen am Steigrohr erwärmt. Nach etwa 2 Stunden war die Kondensation beendet, da Sulfonsäure nicht mehr nachzuweisen war. Am besten führt man diesen Nachweis derart, daß man eine Probe des abgesaugten Reaktionsproduktes mit wässerigem Ammoniak erwärmt, vom freien Hydrazon abfiltriert und prüft, ob das Filtrat, das im Falle von nicht in Reaktion getretener Sulfonsäure deren wasserlösliches Ammoniumsalz enthält, auf Zusatz von Mineralsäure eine dunkelrote Färbung resp. Fällung gibt. Nach beendigter Kondensation wurde das Reaktionsprodukt scharf abgesaugt, mit salzsäurehaltigem Alkohol nachgewaschen und hierauf zur Ueberführung in das freie Hydrazon mit wässerigem Ammoniak auf dem Wasserbade erwärmt. Das erhaltene Hydrazon bildet aus Alkohol umkrystallisiert gelbrote, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die bei 130—131° schmelzen.

0,1474 g Substanz gaben bei einer Temperatur von 14° und einem Druck von 763 mm 20,4 ccm Stickstoff, entsprechend 16,26%.

Berechnet auf die Formel $C_{21}H_{20}N_4O$:	Gefunden:
N = 16,28	16,26%

o-Oxybenzyliden-3,2′-dimethylazobenzol-4-hydrazonchlorid,

$C_{21}H_{21}N_4OCl$.

Zur Darstellung des Chlorhydrates wurde das freie Hydrazon in Alkohol gelöst und zu dieser Lösung Eisessig-Chlorwasserstoff zugesetzt. Dabei fiel das chlorwasserstoffsaure Salz als schwärzlich violettes Pulver aus. Wurde es jedoch durch Erwärmen auf dem Wasserbade wieder in Lösung gebracht, dann fiel es beim Erkalten der Lösung in Form mikroskopisch kleiner, violetter Nadeln aus.

0,1034 g Substanz gaben 0,0384 g AgCl, entsprechend 0,0095 g Cl.

Berechnet auf die Formel $C_{21}H_{20}N_4O.HCl$:	Gefunden:
Cl = 9,32	9,18%

o-Oxybenzyliden-3,2′-dimethylazobenzol-4-hydrazonsulfat,
$C_{21}H_{22}N_4O_5S$.

Fügt man zur alkoholischen Hydrazonlösung eine durch Eisessig verdünnte Schwefelsäure zu, so erhält man nach dem Erwärmen des Gemisches ein Produkt, das in blauen Nadeln mit grünem Oberflächenschimmer krystallisiert.

0,2682 g Substanz gaben 0,192 g $BaSO_4$, entsprechend 0,0192 g S.

Berechnet auf die Formel $C_{21}H_{20}N_4O.H_2SO_4$:	Gefunden:
S = 7,24	7,16%

p-Nitrobenzyliden-3,2′-dimethylazobenzol-4-hydrazon,
$C_{21}H_{19}N_5O_2 = C_6H_4(CH_3)N:NC_6H_3(CH_3)NH.N:CH(NO_2)C_6H_4$.

Molekulare Mengen Sulfonsäure und p-Nitrobenzaldehyd wurden unter häufigem Umschütteln 2 Stunden lang in alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbade in einem Kölbchen am Steigrohr erwärmt. Das Reaktionsprodukt bildete blauviolette Nädelchen. Zur Ueberführung in die freie Base wurde das so erhaltene Chlorhydrat wieder mit wässerigem Ammoniak behandelt und das entstandene Hydrazon aus Alkohol umkrystallisiert. Auf diese Weise wurden rotbraune zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt 158° erhalten.

0,1434 g Substanz gaben bei 20° und 763 mm Druck 23,6 ccm Stickstoff, entsprechend 18,81%.

Berechnet auf die Formel $C_{21}H_{19}N_5O_2$:	Gefunden:
N = 18,76	18,81%

p-Nitrobenzyliden-3,2′-dimethylazobenzol-4-hydrazonchlorid,
$C_{21}H_{19}N_5O_2HCl$.

Das nach Zusetzen von Eisessig-Chlorwasserstoff zur alkoholischen Hydrazonlösung erhaltene Chlorhydrat bildete mikroskopisch kleine, tiefblaue Nadeln.

0,1756 g Substanz gaben 0,0608 g AgCl, entsprechend 0,01503 g Cl.

Berechnet auf die Formel $C_{21}H_{20}N_5O_2Cl$:	Gefunden:
Cl = 8,67	8,56%

p-Methoxybenzyliden-3, 2′-dimethylazobenzol-4-hydrazon,

$C_{22}H_{22}N_4O = C_6H_4(CH_3)N:NC_6H_3(CH_3)NH.N:CH(OCH_3)C_6H_4$.

Als Kondensationsmittel wurde hier nicht alkoholische Salzsäure, sondern Eisessig-Chlorwasserstoff angewandt, da das Chlorhydrat obigen Hydrazons in Eisessig-Chlorwasserstoff bedeutend schwerer löslich war, mithin so eine bessere Ausbeute zu erzielen war. Die Kondensation war erst nach sechsstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade beendet. Durch Einwirkung von Ammoniak auf das in tiefblauen Nadeln krystallisierende Reaktionsprodukt und darauffolgende Umkrystallisation aus Alkohol, der mit wenig Aether versetzt war, wurde das Hydrazon in rötlich gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 147° erhalten.

0,1208 g Substanz gaben bei 20° und 764 mm Druck 16,6 ccm Stickstoff, entsprechend 15,73%.

Berechnet auf die Formel $C_{22}H_{22}N_4O$:	Gefunden:
N = 15,64	15,73%

p-Methoxybenzyliden-3, 2′-dimethylazobenzol-4-hydrazonbromid,

$C_{22}H_{22}N_4OHBr$.

Auf Zusatz von Eisessig-Bromwasserstoff zu einer alkoholischen Lösung des Hydrazons fiel das Bromid in Form eines blauen amorphen Pulvers aus. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade wieder in Lösung gebracht, schieden sich beim Erkalten der Lösung tiefblaue Nadeln aus.

0,1956 g Substanz gaben 0,0842 g AgBr = 0,0358 g Br.

Berechnet auf die Formel $C_{22}H_{23}N_4OBr$:	Gefunden:
Br = 18,21	8,30%

Benzyliden-3, 2′-dimethylazobenzol-4-hydrazon,

$C_{21}H_{20}N_4 = C_6H_4(CH_3)N:NC_6H_3(CH_3)NH.N:CH.C_6H_5$.

Die Kondensation wurde in alkoholischer Salzsäure durchgeführt und war nach zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade beendet. Das durch Einwirkung von Ammoniak auf das in dunkelvioletten Nädelchen krystallisierende Hydrazonchlorid erhaltene Hydrazon bildete aus Alkohol umkrystallisiert orangerote, glänzende Krystalle, die bei 160° schmolzen.

0,1824 g Substanz gaben bei 20° und 764 mm Druck 27,4 ccm Stickstoff, entsprechend 17,25%.

Berechnet auf die Formel $C_{21}H_{20}N_4$:	Gefunden:
N = 17,07	17,25%

Benzyliden-3, 2′-dimethylazobenzol-4-hydrazonchlorid, $C_{21}H_{21}N_4Cl$.

Einwirkung von Eisessig-Chlorwasserstoff auf das in Alkohol gelöste freie Hydrazon führte zu einem in dunkelvioletten Nadeln krystallisierenden Produkt.

0,2104 g Substanz gaben 0,0834 g AgCl, entsprechend 0,0206 g Cl.

Berechnet auf die Formel $C_{21}H_{21}N_4Cl$:	Gefunden:
Cl = 9,72	9,78%

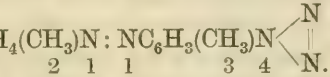
Spaltung der 3, 2′-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure mittels Zinnchlorür und Salzsäure.

Die Spaltung dieser Hydrazinsulfonsäure erfolgte in genau derselben Weise, wie bei der Azobenzol-p-hydrazinsulfonsäure und der 2, 3′-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure angegeben. Als Spaltungsprodukte wurden hier isoliert Ammoniak, Schwefelsäure, o-Toluidin und 1, 2, 5-Toluylendiamin,

$$C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2,\ (CH_3 : NH_2 : NH_2 = 1 : 2 : 5).$$

Die beiden letzteren wurden zu ihrer Identifizierung wieder nach der Hinsberg'schen Methode acetyliert, und wurden auf diese Weise fast farblose Prismen vom Schmelzpunkt 110°, in denen das Acetylderivat des o-Toluidins $C_6H_4(CH_3)NHCOCH_3$ (2 1) vorliegt, und farblose blätterige Krystalle vom Schmelzpunkt 220° erhalten, in denen das 2, 5-Diacetyl-1, 2, 5-Toluylendiamin vorliegt.

Darstellung des durch Einwirkung von salpetriger Säure auf obige Hydrazinsulfonsäure entstehenden Azids,

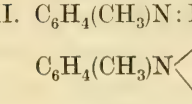


Zur Bereitung dieses Azids wurde die freie Hydrazinsulfonsäure mit festem Natriumnitrit fein verrieben und das Gemisch allmählich mit alkoholischer Salzsäure versetzt. Da die Abspaltung der Sulfongruppe hier nicht so leicht erfolgte wie bei der Azobenzol-p-hydrazinsulfonsäure, wurde die Reaktionsflüssigkeit auf 30 bis 40° im Kölbchen am Steigrohr erwärmt. Nach etwa zehnstündigem Erwärmen war unveränderte Sulfonsäure nicht mehr nachzuweisen, und die Reaktionsflüssigkeit, die ursprünglich eine tief dunkelrote Farbe hatte, hatte unter Abscheidung von NaCl eine dunkelbraune Färbung angenommen. Wurde nun das Reaktionsprodukt in Eis-

wasser gegossen, so bildete sich zuerst eine ölige, rotbraune Substanz, die nach längerem Stehen unter Eiskühlung erstarrte. Das festgewordene Produkt wurde abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen, und wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert, da den Krystallen das Chlornatrium hartnäckig anhaftete. Auf diese Weise wurden glänzende, rotbraune, bei 67° schmelzende Nadeln erhalten. Die Bildung des Azids spielt sich im Sinne folgender Gleichungen ab:

I. $C_6H_4(CH_3)N:NC_6H_3(CH_3)NH.NHSO_3H + H_2O =$
$C_6H_4(CH_3)N:NC_6H_3(CH_3)NH.NH_2 + H_2SO_4.$

II. $C_6H_4(CH_3)N:NC_6H_3(CH_3)NH.NH_2 + NO.OH =$



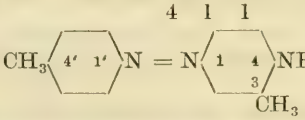
$+ 2\,H_2O.$

0,1312 g Substanz gaben bei 20° und 755 mm Druck 32,4 ccm Stickstoff, entsprechend 27,99% N.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{13}N_5$:	Gefunden:
N = 27,89	27,99%

4. Para-Toluol-azo-ortho-toluol-hydrazinsulfonsäure oder 3, 4′ Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure,

$C_{14}H_{16}N_4SO_3 = C_6H_4(CH_3)N:NC_6H_3(CH_3)NH.NH.SO_3H.$



Als Ausgangsmaterial zu dieser Hydrazinsulfonsäure diente das p-Toluidin-azo-o-toluidin oder 3, 4′-Dimethylamidoazobenzol $C_6H_4(CH_3)N:NC_6H_3(CH_3)NH_2$. Die Darstellung[1]) dieses Amidoazokörpers geschah folgendermaßen: 1 Teil Diazoamido-p-toluol (35,0 g) wurde mit der achtfachen Menge (280 g) o-Toluidin übergossen und sodann mit etwas mehr als der theoretischen Menge o-Toluidinchlorhydrats (25,0 g) versetzt. Die Mischung wurde alsdann etwa 4 Stunden lang auf dem Wasserbade bei einer Temperatur von 50—60° erhitzt. Nach dem Erkalten der alkoholischen Lösung wurde die zur Bindung des freien Amidoazokörpers notwendige Menge konzentrierter Salzsäure hinzugesetzt. Sofort schied sich das salzsaure Salz des gebildeten Amidoazokörpers in Form prächtiger, zinnoberroter Nadeln mit stahlblauem Reflex in nahezu theoretischer Menge aus. Dasselbe wurde abgesaugt, mit salzsäurehaltigem Wasser mehrmals ausgekocht und sodann zur Ueberführung

[1]) Ber. 10, 665.

in die freie Base mit Ammoniak kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Es entstand zunächst eine harzartige Masse, die aber nach kurzem Stehen krystallinisch erstarrte. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet die freie Base dünne, goldglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 127—128°.

I. 0,2104 g Substanz gaben 0,5772 g CO_2, entsprechend 0,1574 g C und 0,2484 g H_2O, entsprechend 0,0138 g H.

II. 0,1240 g Substanz gaben bei 20° und 758 mm Druck 20,6 ccm Stickstoff, entsprechend 18,85% N.

Berechnet auf die Formel:	Gefunden:	
$C_{14}H_{15}N_3$:	I.	II.
C = 74,67	74,80%	—
H = 6,66	6,56%	—
N = 18,67	—	18,85%

Um nun von diesem Amidoazokörper ausgehend, zur obigen Hydrazinsulfonsäure zu gelangen, wurden 5,0 g desselben mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure (100,0 g) und 1,8 g in etwas Wasser gelöstem Natriumnitrit diazotiert und die filtrierte Diazoniumlösung in eine mit Kaliumkarbonat stark alkalisch gemachte Kaliumsulfitlösung eingetragen. Dabei schied sich das rötlich gelbe, labile $C_6H_4(CH_3)N : NC_6H_3(CH_3)N : NOSO_2K$-Salz aus, das nach etwa zwölfstündigem Stehen in das stabile, gelblich braune diazosulfonsaure Kaliumsalz $C_6H_4(CH_3)N : NC_6H_3(CH_3)N : NSO_3K$ übergegangen war. Bei der Reduktion des diazosulfonsauren Kaliumsalzes zum hydrazinsulfonsauren Kaliumsalz wurde genau wie unter 3. beschrieben, verfahren. Aus der nach der Reduktion erhaltenen dunkelroten Lösung des hydrazinsulfonsauren Kaliumsalzes wurde nach dem Erkalten die freie Sulfonsäure mittels konzentrierter Salzsäure in Form eines flockigen, rotbraunen Niederschlages erhalten. Die Reinigung erfolgte hier über das Kaliumsalz, indem die mit Schwefel verunreinigte Sulfonsäure in eine wässerige Kaliumacetatlösung eingetragen, die Mischung auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung des Kaliumsalzes erwärmt und aus der warm filtrierten Lösung, sobald die ersten Krystalle des Kaliumsalzes ausfielen, die freie Sulfonsäure mittels Salzsäure ausgefällt wurde. Dieselbe wurde abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und sodann im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Da die Ausbeute an dieser Sulfonsäure eine sehr gute war — sie betrug über 80% der theoretischen Ausbeute — wurden nicht nur Salze derselben, sondern auch einige Kondensationsprodukte mit Aldehyden dargestellt.

Kaliumsalz, $C_{14}H_{15}N_4SO_3K$.

Dasselbe bildete, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, große, gelbe Blättchen, aus reinem Alkohol feine, gelbe zu Büscheln vereinigte Nadeln.

0,1990 g Substanz gaben 0,0486 g K_2SO_4, entsprechend 0,02179 g K.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{15}N_4SO_3K$	Gefunden:
K = 10,93	10,96%

p-Toluidinsalz, $C_{14}H_{16}N_4SO_3(C_6H_4CH_3NH_2)$.

Dasselbe krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Form gelber, filziger Nadeln vom Schmelzpunkt 183°.

0,1456 g Substanz gaben bei 20° und 758 mm Druck 21,0 ccm Stickstoff, entsprechend 16,35%.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{16}N_4SO_3(C_7H_7NH_2)$	Gefunden:
N = 16,39	16,35%

Freie Hydrazinsulfonsäure, $C_{14}H_{16}N_4SO_3$,

rotbraunes, amorphes Pulver, schwer löslich in Wasser, in Alkohol und Aether leichter löslich. Die Analyse wurde mit einem im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Produkt ausgeführt.

I. 0,1694 g Substanz gaben 0,1214 g $BaSO_4$, entsprechend 0,01664 g S.

II. 0,1148 g Substanz gaben 0,2214 g CO_2, entsprechend 0,06046 g C und 0,0504 g H_2O, entsprechend 0,0056 g H.

III. 0,1482 g Substanz gaben bei 18° und einem Druck von 754 mm 22,8 ccm Stickstoff, entsprechend 17,54% N.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{16}N_4SO_3$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 52,50	—	52,58%	—
H = 5,00	—	4,88%	—
S = 10,00	9,82%	—	—
N = 17,50	—	—	17,54%

Kondensation der 3,4′-Dimethylazobenzol-4-hydrazonsulfonsäure mit Aldehyden.

p-Methoxybenzyliden-3,4′-dimethylazobenzol-4-hydrazonchlorid,

$C_{22}H_{23}N_4OCl = C_6H_4(CH_3)N:NC_6H_3(CH_3)NH.N:CHC_6H_4(OCH_3)HCl$.

Molekulare Mengen Sulfonsäure und Anisaldehyd wurden mit alkoholischer Salzsäure 2 Stunden lang auf dem Wasserbade in einem Kölbchen am Steigrohr erhitzt. Es resultierten pracht-

volle dunkelblaue, lange Nadeln in guter Ausbeute. Das erhaltene Hydrazonchlorid wurde nach dem Erkalten scharf abgesaugt, mit salzsäurehaltigem Alkohol nachgewaschen und sodann bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ein Nachwaschen mit reinem Alkohol ist nicht statthaft, da Alkohol zum Teil hydrolytisch spaltend auf das gebildete Hydrazonchlorid einwirkt. Nachstehende Analyse beweist, daß das erhaltene Hydrazonchlorid analysenrein ist. Die Darstellung des Hydrazonchlorids durch Anlagerung von Salzsäure an analysenreines freies Hydrazon konnte daher unterbleiben.

0,1726 g Substanz gaben 0,0642 g AgCl, entsprechend 0,0159 g Cl.

Berechnet auf die Formel $C_{22}H_{23}N_4OCl$:	Gefunden:
Cl = 8,99	9,2%

p-Methoxybenzyliden-3,4′-dimethylazobenzol-4-hydrazon,
$C_{22}H_{22}N_4O$.

Das durch Behandlung obigen Hydrazonchlorids mit wässerigem Ammoniak erhaltene Hydrazon bildet, aus heißem Alkohol umkrystallisiert, goldgelbe Blättchen, die bei 148° schmelzen.

0,182 g Substanz gaben bei 21° und 754 mm Druck 25,6 ccm Stickstoff.

Berechnet auf die Formel $C_{22}H_{22}N_4O$:	Gefunden:
N = 15,64	15,81%

o-Oxybenzyliden-3,4′-dimethylazobenzol-4-hydrazonsulfat,
$C_{21}H_{22}N_4O_5S = C_6H_4(CH_3)N:NC_6H_3(CH_3)NH.N:CH(OH)C_6H_4.H_2SO_4$.

Die Kondensation wurde in Eisessigsuspension unter Zusatz von wenig konzentrierter Schwefelsäure durchgeführt. Schon nach etwa einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade schoß ein mächtiger Krystallbrei hervor, der allerdings noch unveränderte Sulfonsäure einschloß. Nach weiterem dreistündigem Erhitzen war unveränderte Sulfonsäure nicht mehr nachzuweisen, mithin die Reaktion beendet. Das resultierende Hydrazonsulfat bildet blaue Nadeln mit grünem Oberflächenschimmer. Dieselben wurden abgesaugt, mit Eisessig nachgewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,3208 g Substanz gaben 0,1736 g $BaSO_4$, entsprechend 0,02379 g S.

Berechnet auf die Formel $C_{21}H_{22}N_4O_5S$:	Gefunden:
S = 7,24	7,41%

m-Nitrobenzyliden-3, 4′-dimethylazobenzol-4-hydrazonbromid,

$C_{21}H_{20}N_5O_2Br = C_6H_4(CH_3)N:NC_6H_3(CH_3)NH.N:CH(NO_2)C_6H_4$.

Bei der Kondensation in Eisessig-Bromwasserstoff wurde das Hydrazonbromid in Form violetter, feiner Nädelchen erhalten.

0,202 g Substanz gaben 0,0848 g AgBr, entsprechend 0,0361 g Br.

Berechnet auf die Formel $C_{21}H_{20}N_5O_2Br$:	Gefunden:
Br = 17,62	17,87%

o-Oxybenzyliden-3, 4′-dimethylazobenzol-4-hydrazon,

$C_{21}H_{20}N_4O = C_6H_4(CH_3)N:NC_6H_3(CH_3)NH.N:CH(OH)C_6H_4$.

Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet das Hydrazon rote, säulenförmige Krystalle, die bei 120—121° schmelzen.

0,164 g Substanz gaben bei 21° und 754 mm Druck 23,8 ccm Stickstoff, entsprechend 16,31%.

Berechnet auf die Formel $C_{21}H_{20}N_4O$:	Gefunden:
N = 16,28	16,31%

m-Nitrobenzyliden-3, 4′-dimethylazobenzol 4-hydrazon,

$C_{21}H_{19}N_5O_2 = C_6H_4(CH_3)N:NC_6H_3(CH_3)NH.N:CH(NO_2)C_6H_4$.

Durch Umkrystallisation aus Alkohol erhält man ein rotbraunes, sandig krystallinisches Pulver, das bei 176—177° schmilzt.

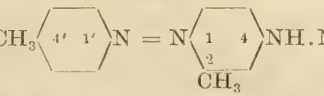
0,1659 g Substanz gaben bei 21° und 758 mm Druck 28 ccm Stickstoff, entsprechend 19,07% N.

Berechnet auf die Formel $C_{21}H_{19}N_5O_2$:	Gefunden:
N = 18,77	19,07%

5. p-Toluol-azo-m-toluolhydrazinsulfonsäure oder 2, 4′-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure,

$C_{14}H_{16}N_4SO_3 = C_6H_4(CH_3)N:NC_6H_3(CH_3)NH.NHSO_3H$.

(4 bzw. 3)



Das Ausgangsmaterial zu dieser Hydrazinsulfonsäure bildete das p-Toluidin-azo-m-Toluidin oder 2, 4′-Dimethylamidoazobenzol, $C_6H_4(CH_3)N:NC_6H_3(CH_3)NH_2$. Die Darstellung dieses Amidoazokörpers geschah wie beim p-Toluidin-azo-o-Toluidin angegeben. Das salzsaure Salz krystallisiert in feinen, violetten Nadeln, die

in salzsäurehaltigem Wasser schwer, in Alkohol etwas leichter löslich sind. Die freie Base krystallisiert aus verdünntem Alkohol in schönen, orangefarbenen, flachen Stäbchen vom Schmelzpunkt 127°. Beim Diazotieren des Amidoazokörpers und beim Eintragen der Diazoniumlösung wurden dieselben Bedingungen innegehalten, wie unter 4. angegeben. Das labile $C_6H_4(CH_3)N:NC_6H_3(CH_3)N:NOSO_2K$-Salz war auch hier rötlich gelb, das stabile diazosulfonsaure Kaliumsalz $C_6H_4(CH_3)N:NC_6H_3(CH_3)N:NSO_3K$ gelblich braun. Die Reduktion des diazosulfonsauren Kaliumsalzes zum hydrazinsulfonsauren Kaliumsalz ging ganz glatt, nur ist hier zu bemerken, daß sowohl das diazosulfonsaure, wie das hydrazinsulfonsaure Kaliumsalz bedeutend schwerer löslich waren als die entsprechenden Salze der unter 3. und 4. beschriebenen Sulfonsäuren. Aus der tief dunkelbraunen Lösung des reduzierten Kaliumsalzes fiel auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure die freie Hydrazinsulfonsäure in Form eines rotbraunen, amorphen Niederschlages aus. Die Reinigung der Sulfonsäure geschah wieder über das p-Toluidinsalz. Die erhaltene Hydrazinsulfonsäure bildete ein dunkel rotbraunes, amorphes, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht lösliches Pulver. Zu Analysenzwecken muß man sie im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz trocknen.

0,322 g Substanz gaben 0,2322 g $BaSO_4$, entsprechend 0,03184 g S = 9,89%.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{16}N_4SO_3$:	Gefunden:
S = 10	9,89%

Kaliumsalz, $C_{15}H_{14}N_4SO_3K$.

Dasselbe bildet aus verdünntem Alkohol große, goldgelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln.

0,1972 g Substanz gaben 0,0480 g K_2SO_4, entsprechend 0,02156 g K.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{15}N_4SO_3K$:	Gefunden:
K = 10,93	10,93%

p-Toluidinsalz, $C_{14}H_{16}N_4SO_3(C_6H_4CH_3NH_2)$.

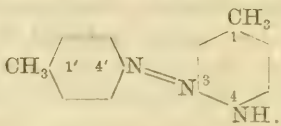
Dasselbe krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Form von rötlich gelben Krystallnadeln, die bei 171° schmelzen.

0,1268 g Substanz gaben bei 18° und 756 mm Druck 18,2 ccm Stickstoff, entsprechend 16,40% N.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{16}N_4SO_3(C_7H_7NH_2)$:	Gefunden:
N = 16,39	16,40%

6. p-Toluol-azo-p-toluolhydrazinsulfonsäure oder 1, 1'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure,

$$C_{14}H_{16}N_4SO_3 = \underset{1'\ 4'}{C_6H_4(CH_3)N}:\underset{3}{NC_6H_3(CH_3)}\underset{1\quad 4}{NH}.NHSO_3H.$$



Das als Ausgangsmaterial zu obiger Hydrazinsulfonsäure dienende Diazoamido-p-toluol wurde nach einem Verfahren dargestellt, das V. Meyer und Ambühl[1]) zur Darstellung von Amidoazobenzol benutzt haben. p-Toluidin wurde in 10 Teilen Aether gelöst und der Lösung auf je 2 Moleküle p-Toluidin 1 Molekül Amylnitrit hinzugesetzt. Die Mischung wurde an einem mäßig warmen Orte stehen gelassen, bis der Aether völlig verdunstet war. Ohne die geringste Harzbildung wurden dabei gelblich braune Krystalle von Diazoamido-p-toluol erhalten. Die Umsetzung des p-Toluidins zu Diazoamido-p-toluol erfolgt nach folgender Gleichung:

$$2\,\underset{1\quad 4}{C_6H_4(CH_3)NH_2} + C_5H_{11}ONO = H_2O + C_5H_{11}OH + C_6H_4(CH_3)N:$$
$$NH(CH_3)C_6H_4.$$

Durch Umkrystallisieren aus alkoholischem Schwefelammon wurde das Produkt in schwach hellgelben, dünnen Prismen vom Schmelzpunkt 115—116° erhalten. Nun wurde das Diazoamido-p-toluol in das isomere Amidoazo-p-toluol oder p-Toluidin-azo-p-toluidin übergeführt. Während es mit Leichtigkeit gelingt, das Diazoamidobenzol, in dem man es mit einem Anilin- oder o-Toluidin- oder m-Toluidinsalz in Berührung bringt, in die entsprechende Amidoazoverbindung überzuführen, bereitet dagegen die Ueberführung des Diazoamido-p-toluols in das Amidoazo-p-toluol Schwierigkeiten. Bringt man nämlich das Diazoamido-p-toluol in alkoholischer Lösung mit salzsaurem p-Toluidin zusammen, so findet zwar eine Zersetzung statt, doch verläuft dieselbe nicht im angedeuteten Sinne. Dagegen findet eine glatte Umlagerung in den Amidoazokörper statt, wenn man nach Nölting und Witt[2]) das Diazoamido-p-toluol in die fünf- bis sechsfache Menge p-Toluidin, welches vorher auf dem Wasserbade geschmolzen war, einträgt, sodann auf je ein Molekül der Diazoamidoverbindung ein Molekül trockenes p-Toluidinchlorhydrat hinzusetzt und die Mischung

[1]) Ber. 8, 1074.
[2]) Ber. 17, 78.

12 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wurde Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzugesetzt, die Mischung von der Salzlauge getrennt und das überschüssige p-Toluidin mit Wasserdampf überdestilliert. Der Rückstand, der aus dem Amido-azop-toluol besteht, erstarrte krystallinisch. Aus Essigäther umkrystallisiert, bildet das Amidoazo-p-toluol prächtig orangerote Nadeln vom Schmelzpunkt 118,5°. Um eine glatte Diazotierung dieses Amidoazokörpers zu ermöglichen, war es durchaus notwendig, mit einem großen Ueberschuß an konzentrierter Salzsäure zu arbeiten, außerdem mußte ein Zusatz von Wasser möglichst vermieden werden, da sonst das p-Toluidinazo-p-toluidinchlorhydrat hydrolytisch gespalten wird. Beim Eintragen der Diazoniumlösung in die stark alkalische Kaliumsulfitlösung schied sich das zitronengelbe labile $C_6H_4(CH_3)N:NC_6H_3(CH_3)N\,NO:SO_2K$-Salz aus, dessen Umsetzung in das rötlich gelbe, stabile diazosulfonsaure Kaliumsalz $C_6H_4(CH_3)N:NC_6H_3(CH_3)N:NSO_3K$ erst nach längerem Stehen erfolgte. Bei der Reduktion des diazosulfonsauren Kaliumsalzes zum hydrazinsulfonsauren Kaliumsalz entstand neben einer ganz geringen Menge eines unlöslichen Nebenproduktes eine klare, rotbraune Lösung, aus der nach dem Filtrieren und dem völligen Erkalten mittels konzentrierter Salzsäure die freie Hydrazinsulfonsäure in Form eines indigoblauen, flockigen Niederschlages abgeschieden wurde. Es ist durchaus notwendig, daß die Lösung des reduzierten Kaliumsalzes völlig erkaltet ist, da die freie Hydrazinsulfonsäure sich in der Wärme außerordentlich leicht zersetzt. Die Reinigung der Sulfonsäure geschah auch hier über das p-Toluidinsalz, das in guter Ausbeute zu erhalten war.

p-Toluidinsalz, $C_{14}H_{16}N_4SO_3(C_6H_4(CH_3)NH_2)$.

Dasselbe bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, große gelbe Nadeln, die bei 154° schmelzen.

0,2102 g Substanz gaben bei 20° und 764 mm Druck 30,2 ccm Stickstoff, entsprechend 16,47% N.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{16}N_4SO_3(C_7H_7NH_2)$:	Gefunden:
N = 16,39	16,47%

Anilinsalz, $C_{14}H_{16}N_4O_3S(C_6H_5NH_2)$.

Zur Bereitung dieses Salzes wird Anilin, in Wasser suspendiert, mit Essigsäure neutralisiert, in diese Lösung von essigsaurem Anilin trägt man die Hydrazinsulfonsäure ein und krystallisiert nach Zufügen einer ausreichenden Menge Alkohol um. Und zwar ist so viel Alkohol hinzuzusetzen, daß das Anilinsalz beim Erwärmen auf dem Wasserbade eben in Lösung geht. Die filtrierte heiße Flüssig-

keit scheidet beim Abkühlen das Anilinsalz der Sulfonsäure in kleinen, rötlich gelben Nadeln ab, deren Schmelzpunkt bei 139° liegt.

0,1526 g Substanz gaben bei 19° und 770 mm Druck 22,4 ccm Stickstoff, entsprechend 17,10% N.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{16}N_4SO_3(NH_2C_6H_5)$:	Gefunden:
N = 16,95	17,10%

Baryumsalz, $C_{28}H_{30}N_8S_2O_6Ba$,

bildet, aus heißem Wasser umkrystallisiert, gelbe, filzige Nadeln. Die Darstellung geschah wie unter 3. angegeben.

0,2504 g Substanz gaben 0,0754 g $BaSO_4$, entsprechend 17,72% Ba.

Berechnet auf die Formel $C_{28}H_{30}N_8S_2O_6Ba$:	Gefunden:
Ba = 17,69	17,72%

Freie Hydrazinsulfonsäure, $C_{14}H_{16}N_4SO_3$,

indigoblaues, amorphes Pulver, das in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol und Aether dagegen leicht löslich ist.

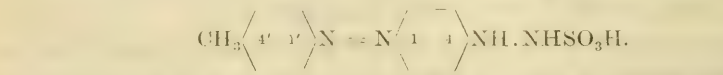
I. 0,1208 g der im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz gaben 0,2382 g CO_2, entsprechend 0,0636 g C und 0,0522 g H_2O, entsprechend 0,0058 g H.

II. 0,1904 g Substanz gaben 0,1368 g $BaSO_4$, entsprechend 0,01875 g S.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{16}N_4SO_3$:	Gefunden: I.	II.
C = 52,50	52,68%	—
H = 5,00	4,80%	—
J = 10,00	—	9,84%

7. p-Toluol-azo-benzol-p-hydrazinsulfonsäure oder 4′-Methylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure,

$$C_{13}H_{14}N_4SO_3 = \underset{4'}{C_6H_4}(\underset{1'}{CH_3})\underset{1}{N}:\underset{4}{NC_6H_4}NH.NH.SO_3H.$$



Das das Ausgangsmaterial zu dieser Hydrazinsulfonsäure bildende p-Toluidin-azo-anilin oder 4′-Methylamidoazobenzol $C_6H_4(CH_3)N:NC_6H_4NH_2$ entsteht nach Nietzki[1]) durch Einwirkung von Anilinchlorhydrat auf Diazo-amido-p-toluol. Dargestellt wurde es in derselben Weise, wie beim p-Toluidin-azo-m-Toluidin bezw. p-toluidin-azo-o-toluidin angegeben. Das salzsaure Salz des Amidoazokörpers bildet rosenrote, rhombische

[1]) Ber. 10, 664.

Täfelchen mit perlmutterartigem Glanz. Die freie Base krystallisiert aus Alkohol in dunkelgelben, blauschimmernden Nadeln vom Schmelzpunkt 147°. Die Diazotierung des Amidoazokörpers erfolgte in derselben Weise wie bei den früheren Amidoazokörpern angegeben. Auch hier war ein großer Ueberschuß an konzentrierter Salzsäure notwendig, wenn eine vollständige Diazotierung erzielt werden sollte, auch hier war ein Zusatz von Wasser möglichst zu vermeiden, da das salzsaure Salz des Amidoazokörpers leicht hydrolytisch gespalten wird. Das beim Eintragen der Diazoniumlösung in die alkalische Kaliumsulfitlösung erhaltene labile $C_6H_4(CH_3)N:NC_6H_4N:NOSO_2K$-Salz war gelblich braun, das stabile Diazosulfonsaure Kaliumsalz $C_6H_4(CH_3)N:NC_6H_4:NSO_3K$ braungelb. Bei der Reduktion des diazosulfonsauren Salzes zum hydrazinsulfonsauren Salz entstand eine klare, dunkel braunrote Lösung, aus der die freie Hydrazinsulfonsäure mittels konzentrierter Salzsäure als roter, flockiger Niederschlag abgeschieden wurde.

p-Toluidinsalz, $C_{13}H_{14}N_4SO_3(C_6H_4CH_3NH_2)$.

Das zur Reinigung der freien Sulfonsäure dienende p-Toluidinsalz krystallisiert aus verdünntem Alkohol in gelben Sternchenhaaren aus, die bei 170° unter Zersetzung schmelzen.

0,2108 g Substanz gaben bei 18° und 756 mm Druck 31,2 ccm Stickstoff, entsprechend 16,92%.

Berechnet auf die Formel $C_{13}H_{14}N_4SO_3(NH_2CH_3C_6H_4)$:	Gefunden:
N = 16,95	16,92%

p-Xylidinsalz, $C_{13}H_{14}N_4SO_3(NH_2(CH_3)_2C_6H_3)$.

Das mittels essigsaurem p-Xylidinsalz bereitete p-Xylidinsalz der Sulfonsäure bildet nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol eine leichte, goldgelbe, filzige Krystallmasse, die bei etwa 175° unter Zersetzung schmilzt.

0,0812 g Substanz gaben bei 20° und 762 mm Druck 11,6 ccm Stickstoff, entsprechend 16,3%.

Berechnet auf die Formel $C_{13}H_{14}N_4SO_3(NH_2(CH_3)_2C_6H_3)$	Gefunden:
N = 16,39	16,3%

Kaliumsalz, $C_{13}H_{13}N_4SO_3K$,

bildet aus verdünntem Alkohol goldgelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln.

0,156 g Substanz gaben 0,0392 g K_2SO_4, entsprechend 0,0176 g K.

Berechnet auf die Formel $C_{13}H_{13}N_4SO_3K$:	Gefunden:
K = 11,34	11,28%

Freie Sulfonsäure, $C_{13}H_{14}N_4SO_3$.

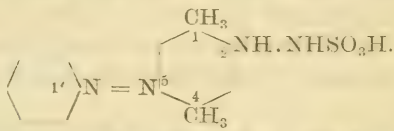
Dieselbe stellt ein dunkelrotes, amorphes Pulver dar, das in salzsäurehaltigem Wasser ziemlich schwer, in reinem Wasser etwas leichter, in Alkohol und Aether leicht löslich ist.

0,208 g Substanz gaben 0,1556 g $BaSO_4$, entsprechend 0,02133 g S = 10,3%.

Berechnet auf die Formel $C_{13}H_{14}N_4SO_3$:	Gefunden:
S = 10,46	10,30%

8. Benzol-azo-1, 2, 4 (para) xylol-hydrazinsulfonsäure oder 1, 4-Dimethylazobenzol-2-hydrazinsulfonsäure

$$C_{14}H_{16}N_4SO_3 = \underset{1'}{C_6H_5N}:\underset{5}{N}\underset{1}{C_6H_2}(\underset{4}{CH_3})(\underset{2}{CH_3}).NH.NHSO_3H.$$



Das Ausgangsmaterial für diese Hydrazinsulfonsäure ist das Benzol-azo-1, 2, 4-(para)-Xylidin von der Formel $\underset{1'}{C_6H_5N}:\underset{5}{N}\underset{1}{C_6H_2}(\underset{4}{CH_3})(\underset{2}{CH_3})NH_2$. Da dieser Amidoazokörper bislang noch nicht bekannt war, so wurde zu seiner Darstellung ein Verfahren benutzt, welches in der Literatur zur Darstellung von Benzol-azo-α-naphthylamin angegeben ist[1]). 7,6 g Anilin wurden mit 30,0 g 40%iger Salzsäure, 30,0 g Wasser und 6,7 g in 5 Teilen Wasser gelöstem Natriumnitrit diazotiert und die Diazoniumlösung in eine auf etwa 50° erhitzte Lösung von 10,0 g p-Xylidin, ($CH_3:NH_2:CH_3 = 1:2:4$), in 80,0 g Alkohol tropfenweise und unter beständigem Umrühren eingetragen. Dabei schied sich sofort das salzsaure Salz des Benzol-azo-p-xylidins in Form von roten Stäbchen aus. Nach hinreichender Abkühlung der Flüssigkeit wurde dasselbe abgesaugt, mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und sodann zur Ueberführung in die freie Base mit wässerigem Ammoniak auf dem Wasserbade erwärmt. Es entstand zuerst eine harzartige Masse, die aber schon nach kurzem Stehen erstarrte. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurde die freie Base in Form von goldglänzenden Blättchen, aus Ligroin und Benzol in Form eines dunkel orangeglänzenden Krystallpulvers erhalten. Der Schmelzpunkt beider Krystallformen liegt bei 104—105°.

[1]) Ber. 22, 1376.

I. 0,1204 g Substanz gaben 0,3292 g CO_2 und 0,0738 g H_2O, entsprechend 74,58% C und 6,81% H.

II. 0,1082 g Substanz gaben 0,2962 g CO_2 und 0,0666 g H_2O, entsprechend 74,67% C und 6,83% H.

III. 0,1832 g Substanz gaben bei 18° und einem Druck von 755 mm 30,0 ccm Stickstoff, entsprechend 18,69%.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{15}N_3$:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C = 74,66	74,58%	74,67%	—
H = 6,66	6,81%	6,83%	—
N = 18,68	—	—	18,69%

Benzol-azo-1, 2, 4-(para)-xylidinchlorhydrat,

$C_6H_5N{:}\,NC_6H_2(CH_3)(CH_3)NH_2.HCl$

1′ 5 1 4 2

Zur Bereitung des Chlorhydrates wurde die freie Base zunächst mit 25%iger Salzsäure und sodann mit so viel Alkohol versetzt, daß das Salz beim Erhitzen auf dem Wasserbade eben in Lösung ging. Aus der heiß filtrierten Flüssigkeit fiel das Chlorhydrat beim Erkalten in Form von großen, weitverzweigten Nadeln aus. Dieselben wurden abgesaugt, mit salzsäurehaltigem Alkohol ausgewaschen und zum Trocknen auf einen Tonteller gebracht. Zu Analysenzwecken muß man das Salz im Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz trocknen.

0,180 g Substanz gaben 0,0988 g AgCl, entsprechend 0,02442 g Cl = 13,57% Cl.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{16}N_3Cl$:	Gefunden:
Cl = 13,57	13,57%

Benzol-azo-1, 2, 4-(para)-xylidinnitrat,

$C_6H_5N{:}\,NC_6H_2(CH_3)(CH_3)NH_2.HNO_3$

1′ 5 1 4 2

Dasselbe bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, der mit Salpetersäure versetzt ist, prachtvolle lange, blaue Nadeln.

0,1002 g der im Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz gaben bei 16° und einem Druck von 664 mm 16,8 ccm Stickstoff, entsprechend 19,55% N.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{16}N_4O_3$:	Gefunden:
N = 19,44	19,55%

Bei 110° im Trockenschrank längere Zeit erhitzt, verliert das Salz seine schöne, blaue Farbe, nimmt eine grüne an und verliert Salpetersäure, was nachstehende Analyse beweist.

0,164 g der bei 110° getrockneten Substanz gaben bei 16° und einem Druck von 768 mm 26,6 ccm Stickstoff, entsprechend 18,97% N.

Saures Benzol-azo-1, 2, 4-(para)-xylidinsulfat,
$C_6H_5N:NC_6H_2(CH_3)(CH_3)NH_2.H_2SO_4$.
1′ 1 4 2

Bei Einwirkung von H_2SO_4 auf das Benzol-1, 2, 4-xylidin entsteht das saure, schwefelsaure Salz, d. h. ein Molekül Schwefelsäure addiert sich mit dem Amidoazokörper zum Sulfat. Das Salz bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol + Schwefelsäure herrliche, violette Nadeln.

I. 0,1466 g Substanz gaben 0,1062 g $BaSO_4$, entsprechend 0,0146 g S = 9,96% S.

II. 0,2082 g Substanz gaben 0,152 g $BaSO_4$, entsprechend 0,0209 g S = 10,00% S.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:	
$C_{14}H_{17}N_3SO_4$:	I.	II.
S = 10,09	9,96	10,00%

Benzol-azo-1, 2, 4-(para)-xylidinoxalat[1]).

Dasselbe krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Form großer, goldglänzender Blättchen.

Um nun, vom Benzol-azo-1, 2, 4-(para)-xylidin ausgehend, zur entsprechenden Hydrazinsulfonsäure zu gelangen, wurden 5,0 g des Amidoazokörpers mit 75,0 g 25%iger Salzsäure, 75,0 g Wasser und 2,0 g in 5 Teilen Wasser gelöstem Natriumnitrit diazotiert und die Diazoniumlösung wieder in eine stark alkalische Kaliumsulfitlösung eingetragen. Das sich dabei ausscheidende labile $C_6H_5N:NC_6H_2(CH_3)(CH_3)N:NOSO_2K$-Salz war rötlich gelb, das stabile diazosulfonsaure Kaliumsalz $C_6H_5N:NC_6H_2(CH_3)(CH_3)N:NSO_3K$ war dunkelrot. Die Reduktion des diazosulfonsauren Salzes zum hydrazinsulfonsauren Salz ging sehr leicht von statten, nur ist es wegen der Schwerlöslichkeit des hydrazinsulfonsauren Salzes notwendig, bei der Reduktion viel Wasser anzuwenden. Die freie Sulfonsäure, die aus der dunkelroten Lösung des reduzierten Kaliumsalzes mittels Salzsäure gefällt wurde, war von schöner, dunkelroter Farbe. Gereinigt wurde die Sulfonsäure über ihr p-Toluidinsalz.

[1]) Dargestellt durch Erhitzen der freien Base mit wässeriger Oxalsäurelösung und Hinzufügen von soviel Alkohol, daß das Salz beim Erhitzen auf dem Wasserbade eben in Lösung geht.

p-Toluidinsalz, $C_{14}H_{16}N_4SO_3(NH_2CH_3C_6H_4)$.

Dasselbe krystallisiert aus verdünntem Alkohol in rötlich gelben, zu Büscheln vereinigten Nadeln, die bei 158° schmelzen.

0,082 g Substanz gaben bei 18° und einem Druck von 754 mm 11,8 ccm Stickstoff, entsprechend 16,45%.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{16}N_4SO_3(NH_2CH_3C_6H_4)$:	Gefunden:
N = 16,39%	16,45%.

Kaliumsalz, $C_{14}H_{15}N_4SO_3K$,

fällt aus verdünnter alkoholischer Lösung in Form von rötlich gelben Sternchenhaaren aus.

0,1988 g Substanz gaben 0,0488 g K_2SO_4, entsprechend 0,0219 g K = 11,0%.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{15}N_4SO_3K$:	Gefunden:
K = 10,93	11,0%

Die freie Sulfonsäure, $C_{14}H_{16}N_4SO_3$, war von schöner dunkelroter Farbe und mikrokrystallinisch, in Wasser schwer löslich, in Alkohol und Aether dagegen leicht löslich.

0,1410 g Substanz gaben 0,102 g $BaSO_4$, entsprechend 0,01398 g S = 9,91%.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{16}N_4SO_3$:	Gefunden:
S = 10	9,91%

9. Benzol-azo-α-naphthylhydrazinsulfonsäure,

$C_6H_5N:NC_{10}H_6(\alpha)NH.NHSO_3H$.

Das als Ausgangsmaterial zu dieser Hydrazinsulfonsäure dienende Benzol-azo-α-naphthylamin $C_6H_5N:NC_{10}H_6(\alpha)NH_2$ wurde nach dem Verfahren von Bamberger und Schieffelin[1]) dargestellt. 9,3 g Anilin wurden mit 24,5 g 40%iger Salzsäure, 24,5 g Wasser und 7,0 g Natriumnitrit, in 35,0 g Wasser gelöst, diazotiert und die Diazoniumlösung tropfenweise und unter beständigem Umrühren in eine auf 50° erwärmte Lösung von 14,3 g α-Naphthylamin in 100 ccm 90%igem Alkohol eingetragen. Nach Zusatz von 90,0 g Natriumacetat und nach hinreichender Abkühlung wurden die ausgeschiedenen Krystalle von Benzol-azo-α-naphthylamin abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Die freie Base bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, prachtvoll rotglänzende, breite Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 123°, die sich in Alkohol, Aether und Benzol mit blutroter Farbe lösen.

[1]) Ber. 22, 1376.

I. 0,1022 g Substanz gaben 0,2919 g CO_2, entsprechend 0,07963 g C = 77,91% und 0,046 g H_2O, entsprechend 0,00511 g H = 5,00%.

II. 0,1208 g Substanz gaben 0,344 g CO_2, entsprechend 0,0940 g C = 77,84% und 0,0556 g H_2O, entsprechend 0,00617 g H = 5,1%.

III. 0,1426 g Substanz gaben bei 18° und 758 mm Druck 21,4 ccm Stickstoff, entsprechend 17,24% N.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:		
$C_{16}H_{13}N_3$:	I.	II.	III.
C = 77,74	77,91	77,84%	—
H = 5,26	5,00	5,10%	—
N = 17,00	—	—	17,24%

Die Diazotierung obigen Amidoazokörpers geschah derart, daß 4,5 g desselben mit 40,0 g 25%iger Salzsäure, 250—300 ccm Wasser und 1,5 g in Wasser gelöstem Natriumnitrit in der Kälte behandelt wurden. Es war beim Diazotieren vor allem auf eine verdünnte Lösung zu achten, da das Diazoniumsalz in Wasser ziemlich schwer löslich ist. Auch das diazosulfonsaure Kaliumsalz, welches in der üblichen Weise dargestellt wurde und ein rotes, schwammiges Produkt lieferte, war in Wasser schwer löslich, während das hydrazinsulfonsaure Salz in Wasser leicht löslich war. Die Umsetzung des rotgelben, labilen $C_6H_5N:NC_{10}H_6(\alpha)N:NOSO_2K$ in das rote stabile diazosulfonsaure Kaliumsalz $C_6H_5N:NC_{10}H_6(\alpha)N:NSO_3K$ war schon nach zweistündigem Stehen bei Zimmertemperatur beendet. Bei der Reduktion zum hydrazinsulfonsauren Salz entstand eine dunkelrote, klare Flüssigkeit, aus der in der Wärme die freie Hydrazinsulfonsäure mittels Salzsäure als violettes, amorphes Pulver ausfiel. Es empfiehlt sich hier sehr, die Sulfonsäure aus der Lösung des reduzierten Kaliumsalzes in der Wärme auszufällen, da man sie auf diese Weise in kompakter Form erhält; fällt man sie dagegen in der Kälte aus, so ist sie in Wasser fein suspendiert, setzt schwer ab und läßt sich schwer filtrieren. Die Reinigung der Sulfonsäure geschah hier über das Kaliumsalz.

Kaliumsalz, $C_{16}H_{13}N_4SO_3K$.

Dasselbe fällt, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, in rötlich gelben zu Büscheln vereinigten Nadeln aus.

Die freie Sulfonsäure, $C_{16}H_{14}N_4SO_3$, bildet ein violettes, amorphes Pulver, das in reinem, wie in salzsäurehaltigem Wasser ziemlich schwer, in Alkohol und Aether dagegen leicht löslich ist. Da mit dieser Sulfonsäure Kondensationsprodukte dargestellt werden sollten, so war es unbedingt erforderlich von

analysenreinem Material auszugehen. Daß die erhaltene violette Sulfonsäure analysenrein war, beweist nachstehende Analyse:

I. 0,1542 g Substanz gaben 0,320 g CO_2, entsprechend 0,0873 g C = 56,62% und 0,0554 g H_2O, entsprechend 0,00615 g H = 3,99%.

II. 0,120 g Substanz gaben 0,0812 g $BaSO_4$, entsprechend 0,01113 g S = 9,27%.

Berechnet auf die Formel $C_{16}H_{11}N_3SO_3$:	Gefunden: I.	II.
C = 56,43	56,62%	—
H = 4,09	3,99%	—
S = 9,35	—	9,27%

Kondensation der Benzol-azo-α-naphthyl-hydrazinsulfonsäure mit Aldehyden.

Die Kondensationen wurden teils in alkoholischer Salzsäure, teils in Eisessig-Chlorwasserstoff ausgeführt. Die Hydrazonsalze haben auch hier eine tief dunkelgrüne bis tief dunkelblaue Farbe, während die freien Hydrazone wieder gelb, rotgelb oder rot gefärbt sind.

p-Methoxybenzyliden-benzol-azo-α-naphthyl-4-hydrazonchlorid,

$C_{24}H_{21}N_4OCl = C_6H_5N:NC_{10}H_6(\alpha)NH.N:CH(OCH_3)C_6H_4.HCl.$

Erwärmt man die Benzol-azo-α-naphthylhydrazinsulfonsäure in alkoholischer Salzsäure mit molekularen Mengen Anisaldehyd auf dem Wasserbade etwa 3—4 Stunden, so erhält man ein in mikroskopisch kleinen Nadeln krystallisierendes Produkt von tiefblauer Farbe. Kondensation in Eisessig-Chlorwasserstoff führte zu dem gleichen Produkt. Allerdings ist die Kondensation in Eisessig-Chlorwasserstoff erst nach sechsstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade beendet. Das erhaltene Hydrazonchlorid wurde scharf abgesaugt, mit salzsäurehaltigem Alkohol nachgewaschen und im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

0,2124 g Substanz gaben 0,0547 g AgCl, entsprechend 0,01797 g Cl = 8,46%.

Berechnet auf die Formel $C_{24}H_{21}N_4OCl$:	Gefunden:
Cl = 8,51	8,46%

o-Oxybenzyliden-benzol-azo-α-naphthyl-hydrazonchlorid,

$C_{23}H_{19}N_4OCl = C_6H_5N:NC_{10}H_6(\alpha)NH.N:CH(OH)C_6H_4.HCl.$

Das durch Kondensation obiger Hydrazinsulfonsäure mit molekularen Mengen Salicylaldehyd in Eisessig-Chlorwasserstoff

erhaltene Hydrazonchlorid bildet mikroskopisch kleine, blauviolette Nadeln. Die Kondensation in Eisessig-Chlorwasserstoff ist hier vorzuziehen, da das Reaktionsprodukt in Eisessig-Chlorwasserstoff bedeutend schwerer löslich ist, als in alkoholischer Salzsäure, mithin mit ersterem Kondensationsmittel eine bessere Ausbeute zu erzielen war.

0,206 g Substanz gaben 0,0728 g AgCl, entsprechend 0,018 g Cl = 8,73%.

Berechnet auf die Formel $C_{23}H_{19}N_4OCl$:	Gefunden:
Cl = 8,81	8,73%

p-Nitrobenzyliden-benzol-azo-α-naphthyl-4-hydrazonchlorid,

$$C_{23}H_{18}N_5O_2Cl = C_6H_5N:NC_{10}H_6(\alpha)NH.N:CH(NO_2)C_6H_4.$$

Kondensation obiger Hydrazinsulfonsäure mit p-Nitrobenzaldehyd in alkoholischer Salzsäure führte zu einem tief dunkelgrünen, sandig krystallinischen Produkt. Kondensiert man in Eisessig-Chlorwasserstoff, so erhält man ein in kleinen Nadeln krystallisierendes blauschwarzes Hydrazonchlorid.

0,2082 g Substanz gaben 0,0416 g AgCl, entsprechend 0,01726 g Cl = 8,29%.

Berechnet auf die Formel $C_{23}H_{18}N_5O_2Cl$:	Gefunden:
Cl = 8,22	8,29%

p-Methoxybenzyliden-benzol-azo-α-naphthyl-4-hydrazon,

$$C_{24}H_{20}N_4O = C_6H_5N:NC_{10}H_6(\alpha)NH.N:CH(OCH_3)C_6H_4.$$

Das aus seinem Chlorid durch Behandlung mit wässerigem Ammoniak in der Wärme erhaltene Hydrazon bildet aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, orangeglänzende Nadeln, die bei 158—160° schmelzen.

0,1722 g Substanz gaben bei 22° und einem Druck von 758 mm 22,8 ccm Stickstoff, entsprechend 14,88% N.

Berechnet auf die Formel $C_{24}H_{20}N_4O$:	Gefunden:
N = 14,73	14,88%

o-Oxybenzyliden-benzol-azo-α-naphthyl-4-hydrazon,

$$C_{23}H_{18}N_4O = C_6H_5N:NC_{10}H_6(\alpha)NH.N:CH.(OH)C_6H_4.$$

Durch Umkrystallisation aus heißem Benzol erhält man dieses Hydrazon je nach der Konzentration der Lösung entweder in feinen, gelben, vorn zugespitzten, zu großen Büscheln vereinigten oder in dünnen, goldglänzenden Blättchen. Der Schmelzpunkt des Hydrazons liegt bei 205°.

0,2178 g Substanz gaben bei 22° und 758 mm Druck 30,00 ccm Stickstoff, entsprechend 15,48% N.

Berechnet auf die Formel $C_{23}H_{18}N_4O$:	Gefunden:
N = 15,3	15,48%

p-Nitrobenzyliden-benzol-azo-α-naphthyl-4-hydrazon,

$C_{23}H_{17}N_5O_2 = C_6H_5N:NC_{10}H_6(\alpha)NH.N:CH(NO_2)C_6H_4$,

prächtige, tief dunkelrote Krystalle aus Benzol + Petroläther, Schmp. 172—173°. Das Hydrazon ist sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Petroläther, fast unlöslich in Wasser.

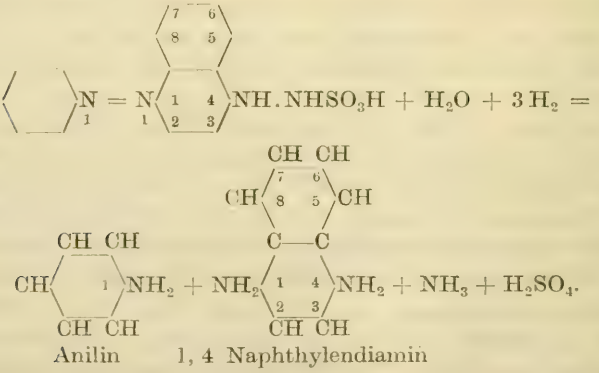
0,169 g Substanz gaben bei 22° und 758 mm Druck 26,8 ccm Stickstoff, entsprechend 17,82% N.

Berechnet auf die Formel $C_{23}H_{17}N_5O_2$:	Gefunden:
N = 17,72	17,82%

Spaltung der Benzol-azo-α-naphthyl-p-hydrazinsulfonsäure mittels Zinkstaub und Essigsäure.

Die Spaltung der Benzol-azo-α-naphthyl-hydrazinsulfonsäure wurde nicht mit Zinnchlorür und Salzsäure, sondern mit Zinkstaub und Essigsäure ausgeführt, wodurch das lästige Entzinnen mit Schwefelwasserstoff wegfällt. Und zwar wurde folgendermaßen verfahren: 10,0 g Hydrazinsulfonsäure wurden in 300,0 g Essigsäure (1:5) eingetragen, die Mischung sodann auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt und nun solange Zinkstaub in kleinen Portionen zugesetzt, bis die violette Sulfonsäure verschwunden und die Flüssigkeit eine hellgelbe Farbe angenommen hatte. Wurde nun die warm filtrierte Flüssigkeit in verdünnte Schwefelsäure eingetragen, so schied sich sofort das schwefelsaure Salz des Naphthylendiamins in glänzenden weißen Krystallen aus, welche beim Erkalten der Flüssigkeit den ganzen Gefäßinhalt zum Erstarren brachten. Der Krystallbrei wurde nun abgesaugt, mit schwefelsäurehaltigem Wasser gut ausgewaschen und das auf der Saugplatte zurückgebliebene in schwefelsäurehaltigem Wasser so gut wie unlösliche Naphthylendiaminsulfat zur Ueberführung in sein Acetylderivat mit frisch geschmolzenem Natriumacetat, Eiswasser und stark abgekühltem Essigsäureanhydrid längere Zeit geschüttelt. Dabei bildeten sich zuerst große ölige Tropfen, die nach langem Schütteln und unter starker Eiskühlung zu glänzenden Nadeln erstarrten. Das so erhaltene Produkt wurde aus heißer verdünnter Essigsäure umkrystallisiert und bildete dann farblose,

glänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 303—304°, in denen das Diacetyl-α-Naphthylendiamin $C_{10}H_6{<}^{NHCOCH_3\ (1)}_{NHCOCH_3\ (4)}$ vorliegt. Die Krystalle sind fast unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in heißem Eisessig. Das Filtrat vom schwefelsauren α-Naphthylendiamin wurde mit der Waschflüssigkeit vereinigt, das Gemisch auf ein geringes Volumen eingeengt, darauf mit Natronlauge alkalisch gemacht und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Dabei gingen Anilin und Ammoniak in das Destillat über. Ersteres wurde wieder durch die Runge'sche Chlorkalkprobe und durch sein bei 115° schmelzendes Acetylderivat identifiziert. Zum Nachweis des Ammoniaks diente das Verfahren, das bei der Zinnchlorürspaltung der Azobenzol-p-hydrazinsulfonsäure angegeben. Schwefelsäure wurde in der Reaktionsflüssigkeit noch vor dem Eintragen derselben in die verdünnte Schwefelsäure nachgewiesen. Als Spaltungsprodukte treten also bei dieser Hydrazinsulfonsäure Ammoniak, Anilin, α-Naphthylendiamin (1, 4) und Schwefelsäure auf. Die Spaltung muß daher im Sinne folgender Gleichung verlaufen:



Darstellung des durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Benzol-azo-α-naphthyl-4-hydrazinsulfonsäure entstehenden Azids.

Zur Darstellung des Azids wurde obige Hydrazinsulfonsäure mit Natriumnitrit fein verrieben und allmählich mit alkoholischer Salzsäure versetzt. Das Gemisch wurde zunächst 12 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen und dann noch, da nach dieser Zeit unveränderte Sulfonsäure noch nachzuweisen war, etwa 3 Stunden auf 40—50° im Kölbchen am Steigrohr erwärmt. Wurde nun die Reaktionsflüssigkeit, die eine dunkel braunrote Färbung

angenommen hatte, in Eiswasser gegossen, so fiel ein dunkel rotbraunes Produkt aus, dessen Reindarstellung leider bis jetzt nicht gelungen ist. Leider war auch die Ausbeute an dem vermutlichen Azid eine sehr geringe. Doch sollen die Versuche zur Erhöhung der Ausbeute, sowie zur Reindarstellung fortgesetzt werden.

10. Benzol-azo-β-naphthyl-hydrazinsulfonsäure,

$C_{16}H_{14}N_4SO_3 = C_6H_5N:NC_{10}H_6(2)NH.NHSO_3H.$

Die Darstellung des als Ausgangsmaterial zu obiger Hydrazinsulfonsäure dienenden Benzol-azo-2-naphthylamins $C_6H_5N:NC_{10}H_6(2)NH_2$ geschah wie beim Benzol-azo-1-naphthylamin angegeben. Der freie Amidoazokörper bildet rote, glänzende Nadeln mit grünem Oberflächenschimmer. Sie schmelzen bei 102—104°, sind unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether und Benzol. Die Diazotierung des Amidoazokörpers machte ziemliche Schwierigkeiten. Schließlich wurde die Diazotierung derartig vorgenommen, daß man den Amidoazokörper zunächst in 15 Teilen Eisessig löste, dann 3 Teile konzentrierte Salzsäure hinzugab und den dicken Brei mit fein gepulvertem Natriumnitrit behandelte oder gasförmige salpetrige Säure in denselben einleitete. Jedenfalls mußte jeglicher Zusatz von Wasser streng vermieden werden, da das salzsaure Salz des Amidoazokörpers außerordentlich leicht hydrolytisch gespalten wird. Auf diese Weise wurde eine ziemlich klare, dunkelbraune Diazoniumlösung erhalten, die filtriert und zur Darstellung des diazosulfonsauren Kaliumsalzes wie üblich in eine alkalische Kaliumsulfitlösung eingetragen wurde. Das stabile diazosulfonsaure Kaliumsalz $C_6H_5N:NC_{10}H_6(2)N:NSO_3K$ war dunkelrot, in Wasser schwer löslich. Die Reduktion zum hydrazinsulfonsauren Kaliumsalz mittels Schwefelammon ging sehr glatt. Man erhielt bei der Reduktion eine klare, braune Lösung, aus der die freie Hydrazinsulfonsäure durch Zusatz von Salzsäure als amorpher, kaffeebrauner Niederschlag ausgefällt wurde. Die Reinigung der Sulfonsäure wurde über das p-Toluidinsalz vorgenommen.

p-Toluidinsalz, $C_{16}H_{14}N_4SO_3(NH_2CH_3C_6H_4)$.

Dasselbe fällt aus verdünnter alkoholischer Lösung in braunroten, filzigen Nadeln aus, die bei 165° unter Zersetzung schmelzen.

0,2080 g Substanz gaben bei 18° und einem Druck von 755 mm 28,4 ccm Stickstoff, entsprechend 15,58% N.

Berechnet auf die Formel $C_{16}H_{14}N_4SO_3(NH_2CH_3C_6H_4)$:	Gefunden:
N = 15,59	15,58%

Kaliumsalz, $C_{16}H_{13}N_4SO_3K$.

Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet dasselbe rote, vorn zugespitzte, zu Büscheln vereinigte Nadeln.

0,186 g Substanz gaben 0,042 g K_2SO_4, entsprechend 0,019 g K = 10,21%.

Berechnet auf die Formel $C_{16}H_{13}N_4SO_3K$:	Gefunden:
K = 10,26	10,21%

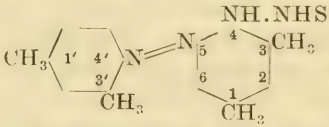
Freie Sulfonsäure, $C_{16}H_{14}N_4SO_3$,

kaffeebraunes, amorphes, in Wasser ziemlich lösliches Pulver.

II. m-Xylol-azo-m-xylol-hydrazinsulfonsäure oder 1,3, 1′,3′-tetramethyl-azobenzol-4-hydrazinsulfonsäure,

$C_{16}H_{20}N_4SO_3 = C_6H_3(CH_3)(CH_3)N:NC_6H_2(CH_3)(CH_3)NH.NHSO_3H$.

1′ 3′ 4′ 5 1 3 4



Zur Darstellung dieser Hydrazinsulfonsäure wurde vom Amidoazo-m-xylol oder m-Xylidin-azo-m-xylidin ($CH_3:CH_3:NH_2 = 1:3:4$) ausgegangen. Die Bereitung[1]) dieses Amidoazokörpers geschah derart, daß in einem in Kältemischung befindlichen Becherglase 12,1 g m-Xylidin ($CH_3:CH_3:NH_2 = 1:3:4$) und 15,7 g m-Xylidinchlorhydrat gemischt wurden und zu dieser Mischung langsam eine Lösung von 7,0 g käuflichem Natriumnitrit in 35,0 g Wasser hinzugesetzt wurde. Die dabei entstandene hellgelbe Diazoamidoverbindung wurde sodann mit Aether aufgenommen, die ätherische Flüssigkeit im Scheidetrichter getrennt und der Aether schließlich verdunstet. Der nach dem Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand wurde mit 12,0 g m-Xylidin und 15,0 g m-Xylidinchlorhydrat versetzt und die Mischung einige Stunden auf dem Wasserbade bei einer Temperatur von 50—55° erwärmt. Zur Trennung der Amidoazoverbindung vom überschüssigen m-Xylidin wurde dieselbe mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Dadurch ging das m-Xylidin als salzsaures Salz in Lösung, ebenso ging ein kleiner Teil der Amidoazoverbindung als Chlorhydrat in Lösung, während sich die größte Menge derselben als Chlorhydrat ausschied. Dasselbe wurde abgesaugt, mit salzsäurehaltigem Wasser gut ausgewaschen und schließlich zur Ueberführung in die

[1]) Ber. 18, 2682.

freie Base mit wässerigem Ammoniak auf dem Wasserbade erwärmt. Es entstand zunächst eine gelblich braune harzartige Masse, die aber nach längerem Stehen erstarrte. Durch Umkrystallisieren aus reinem Alkohol erhält man schließlich die freie Base in Form von orangegelben, bei 78° schmelzenden Blättchen, die fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, dagegen in heißem Alkohol und Benzol leicht löslich sind.

I. 0,2042 g Substanz gaben 0,5687 g CO_2, entsprechend 0,1551 g C = 75,95% C und 0,136 g H_2O, entsprechend 0,015 g H = 7,34% H.

II. 0,1824 g Substanz gaben 0,508 g CO_2, entsprechend 0,1385 g C = 75,93% C und 0,1208 g H_2O, entsprechend 0,01342 g H = 7,35% H.

III. 0,1642 g Substanz gaben bei 20° und 754 mm Druck 24,4 ccm Stickstoff, entsprechend 16,72% N.

IV. 0,202 g Substanz gaben bei 20° und 754 mm Druck 30 ccm Stickstoff, entsprechend 16,74% N.

Berechnet auf die Formel:		Gefunden:		
$C_{16}H_{19}N_3$	I.	II.	III.	IV.
C = 75,89	75,95	75,93%	—	—
H = 7,51	7,34	7,35%	—	—
N = 16,60	—	—	16,72	16,74%

Die Diazotierung des Amidoazo-m-xylols erfolgte ohne jegliche Schwierigkeiten. Während bei den meisten der früher erwähnten Amidoazoverbindungen eine vollständige Diazotierung nur mit einem großen Ueberschuß an konzentrierter Salzsäure erzielt werden konnte, ging hier die Diazotierung mit einem nur ganz geringen Ueberschuß von Salzsäure glatt von statten. Auf 5,0 g der freien Base wurden 25,0 g konzentrierte Salzsäure, 50,0 g Wasser und 1,2 g in 5 Teilen Wasser gelöstes Natriumnitrit verwandt. Andererseits dürfte hier nicht mit einer zu verdünnten Kaliumsulfitlösung gearbeitet werden, da das diazosulfonsaure Kaliumsalz bedeutend leichter löslich war als die früher beschriebenen. Das beim Eintragen der Diazoniumlösung in die alkalische Kaliumsulfitlösung erhaltene labile $C_6H_3(CH_3)(CH_3).N:NC_6H_2(CH_3)(CH_3)N:NOSO_2K$-Salz war rein gelb, das aus diesem nach 12 stündigem Stehen entstandene stabile diazosulfonsaure Kaliumsalz $C_6H_3(CH_3)(CH_3).N:NC_6H_2(CH_3)(CH_3).N:NSO_3K$ rötlich gelb. Bei der Reduktion des diazosulfonsauren Salzes zum hydrazinsulfonsauren Salz entstand eine klare, dunkelrote Lösung, aus der nach dem völligen Erkalten die freie Sulfonsäure mittels konzentrierter Salzsäure in Form eines roten, amorphen Niederschlages ausgefällt wurde. Da die Sulfonsäure sich in der Hitze sofort zersetzt, so

muß besonders darauf geachtet werden, daß die Lösung des hydrazinsulfonsauren Kaliumsalzes vor dem Zusatz der Salzsäure völlig erkaltet ist. Gereinigt wurde die Sulfonsäure über das p-Toluidinsalz.

p-Toluidinsalz, $C_{16}H_{20}N_4SO_3(NH_2CH_3C_6H_4)$.

Dasselbe krystallisiert aus verdünntem Alkohol in gelben, mehrfach verzweigten Nadeln aus, die bei etwa 170° unter Zersetzung schmelzen.

0,2114 g Substanz gaben bei 19° und einem Druck von 754 mm 28,6 ccm Stickstoff, entsprechend 15,36% N.

Berechnet auf die Formel $C_{16}H_{20}N_4SO_3(NH_2CH_3C_6H_4)$:	Gefunden:
N = 15,38	15,36%

Anilinsalz, $C_{16}H_{20}N_4SO_3(NH_2C_6H_5)$.

Das mit essigsaurem Anilin aus der analysenreinen Sulfonsäure gewonnene Anilinsalz scheidet sich aus einer heißen, verdünnten alkoholischen Lösung beim Abkühlen derselben in rotgelben Krystallen ab, die bei 153° unter Zersetzung schmelzen.

0,2102 g Substanz gaben bei 20° und 762 mm Druck 29,4 ccm Stickstoff, entsprechend 15,96% N.

Berechnet auf die Formel $C_{16}H_{20}N_4SO_3(NH_2C_6H_5)$:	Gefunden:
N = 15,87	15,96%

p-Xylidinsalz, $C_{16}H_{20}N_4SO_3(NH_2(CH_3)_2C_6H_3)$.

Das analog dem Anilinsalz aus der analysenreinen Sulfonsäure gewonnene p-Xylidinsalz der Sulfonsäure bildet aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, dunkelgelbe, blätterige Krystalle, die bei 176° unter Zersetzung schmelzen.

0,1642 g Substanz gaben bei 20° und 762 mm Druck 21,8 ccm Stickstoff, entsprechend 15,12% N.

Berechnet auf die Formel $C_{16}H_{20}N_4SO_3(NH_2(CH_3)_2C_6H_3)$	Gefunden:
N = 14,9	15,12%

Freie Sulfonsäure, $C_{16}H_{20}N_4SO_3$,

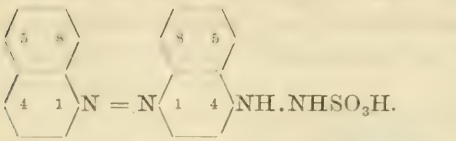
rotes, amorphes, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether ziemlich leicht lösliches Pulver.

I. 0,1524 g der im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz gaben 0,3088 g CO_2, entsprechend 0,08425 g C = 55,28% C und 0,0776 g H_2O, entsprechend 0,00863 g H = 5,66% H.

II. 0,2174 g Substanz gaben 0,1452 g $BaSO_4$, entsprechend 0,0199 g S = 9,15% S.

Berechnet auf die Formel $C_{16}H_{20}N_4SO_3$:		Gefunden: I.	II.
C	= 55,17	55,28%	—
H	= 5,74	5,66%	—
S	= 9,19	—	9,15%

α-Naphthyl-azo-α-naphthylhydrazinsulfonsäure,
$C_{10}H_7(\alpha)N:NC_{10}H_6(\alpha)NH.NHSO_3H.$



Der Amidoazokörper, von dem man ausgehen mußte, um zu obiger Hydrazinsulfonsäure zu gelangen, war das α-Amidoazonaphthalin[1]), $C_{10}H_7(\alpha)N:NC_{10}H_6(\alpha)NH_2$. Derselbe wurde folgendermaßen dargestellt[2]): 2,8 g Kaliumhydroxyd und 3,95 g Natriumnitrit wurden in 100 g Wasser gelöst und diese Lösung wurde bei 0° in eine Lösung von 17,95 g salzsaurem α-Naphthylamin in einem Liter Wasser langsam und unter beständigem Umrühren eingetragen. Dabei schieden sich braune Flocken des α-Amidoazonaphthalins ab. Nach 2 Stunden wurden dieselben abfiltriert, gewaschen, in 200,0 g Alkohol und 50,0 g Aether gelöst, und die filtrierte Lösung mit heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Das ausgeschiedene α-Amidoazonaphthalin bildet lange, rotbraune, bei 173—175° schmelzende Nadeln, die in Wasser so gut wie unlöslich, in heißem Alkohol, Benzol und Aether dagegen leicht löslich sind. Ebenso wie beim Benzol-azo-β-naphthylamin machte auch hier die Diazotierung große Schwierigkeiten; eine vollständige Diazotierung zu erzielen, war leider nicht möglich. Am besten verfährt man, wenn man den Amidoazokörper in Eisessig löst, dann konzentrierte Salzsäure hinzugibt und in den dicken Brei gasförmige salpetrige Säure einleitet. Auf diese Weise erhält man eine ziemlich klare Diazoniumlösung, die beim Eintragen in eine alkalische Kaliumsulfitlösung das rotbraune, labile $C_{10}H_7(\alpha)N:NC_{15}H_6(\alpha)N:NOSO_2K$-Salz gibt. Dasselbe geht nach längerem Stehen in das dunkelbraune, diazosulfonsaure Kaliumsalz $C_{10}H_7(\alpha)N:NC_{10}H_6(\alpha)N:NSO_3K$ über. Bei der Reduktion mit Schwefelammon entstand neben einer geringen Menge eines unlöslichen Nebenproduktes eine dunkel rotbraune Lösung, die nach Zufügen von Salzsäure die

[1]) Schultz, Chemie des Steinkohlenteers II., 188.
[2]) Ber. 28, 2198.

dunkelblaue α-Naphthyl-azo-β-naphthyl-p-hydrazinsulfonsäure ausschied. Dieselbe wurde abfiltriert, in eine wässerige Lösung von Kaliumacetat eingetragen und zu dieser Mischung so viel Wasser hinzugesetzt, daß das gebildete Kaliumsalz beim Erwärmen auf dem Wasserbade eben in Lösung ging. Die Lösung wurde heiß filtriert und nach dem Abkühlen zur Ausscheidung der freien Hydrazinsulfonsäure Salzsäure hinzugegeben. Die Sulfonsäure wurde nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Wasser im Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,150 g Substanz gaben 0,0886 g $BaSO_4$ entsprechend 0,0122 g S = 8,13%.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:
$C_{20}H_{16}N_3SO_4$:	8,13%
S = 8,16%	

Mitteilung aus dem pharmazeutisch-chemischen Institute der Herzoglich Technischen Hochschule in Braunschweig.

Von H. Beckurts.

Ueber die Bestimmung der Xanthinbasen in Kakao und Schokolade.

Von A. Prochnow.

(Eingegangen den 30. XI. 1909.)

In den Vereinbarungen ist zur Bestimmung der Xanthinbasen in Kakao das Verfahren von A. Hilger und A. Eminger[1]) vorgeschlagen worden. Dieses Verfahren ist unter Berücksichtigung der Tatsache ausgearbeitet, daß Theobromin in den Kakaobohnen nicht frei enthalten ist, sondern das Spaltungsprodukt eines Glykosides darstellt. Zur Spaltung dieses Glykosides erwies sich Kochen mit 4%iger Schwefelsäure als zweckmäßig. A. Eminger[2]) hat eine größere Zahl von Theobrominbestimmungsmethoden im Jahre 1896 einer vergleichenden Untersuchung unterzogen, so die Methoden von Wolfram[3]), Zipperer[4]), Diesing[5]), Süß[6]),

[1]) Forschungsbericht 1894, 1, 292.

[2]) Ebenda 1896, 275.

[3]) Jahresbericht der Zentralstelle f. öffentliche Gesundheitspflege 1879.

[4]) Preisschr. über Kakao und dessen Präparate 1887.

[5]) Dissertation, Erlangen 1896.

[6]) Ztschr. f. analyt. Chem. 1893, 57.

Kunze[1]) und Beckurts[2]), in Verfolg derer er der obigen Methode den Vorzug gegeben hat. In den folgenden Jahren hat die Zahl der für die Theobrominbestimmung vorgeschlagenen Methoden eine weitere Anreicherung erfahren. Dieselben sind von Dekker[3]) einer sorgfältigen kritischen Bearbeitung unterzogen. Dessen Methode haben Welmans[4]), sowie Beckurts und Fromme[5]), auch Katz[6]) kritisch beleuchtet, und in den neuen Vorschlägen, welche Beckurts[7]) der freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittel-Chemiker im Sommer 1906 in Nürnberg machte, ist ein von Fromme und Beckurts ausgearbeitetes Verfahren in Vorschlag gebracht worden.

Dekker[3]) tadelt an den vorgeschlagenen Methoden zur Theobrominbestimmung im Kakao die Verwendung von Baryt, Aetzkalk oder Bleioxyd, welche zersetzend auf die Xanthinbasen wirken oder dieselben in eine in Chloroform unlösliche Form überführen, sowie die Schwierigkeit vollkommener Entfettung, infolge derer die erhaltenen Basen fetthaltig und endlich, daß diese mehr oder weniger stark gefärbt und nicht aschefrei sind; auch soll die vollkommene Erschöpfung des Rückstandes erst nach Tagen erfolgen.

Nach dem Verfahren von Hilger und Eminger arbeitet man in folgender Weise:

Eine genau gewogene Menge Kakaopulver (ca. 20 g) wird in einem Kolben mit Petroläther (300 g auf 20 g Kakaopulver) übergossen und der Kolben unter öfterem Umschütteln ungefähr zwölf Stunden stehen gelassen. Der auf diese Weise von der Hauptmenge des Fettes befreite Kakao wird getrocknet, gewogen, und davon am besten die Menge in Arbeit genommen, die 10 g fett- und wasserhaltigem Kakao entspricht. Zur Spaltung des Glykosides kocht man nun mit 100 g einer 3—4%igen Schwefelsäure von bekanntem Gehalt am Rückflußkühler bis zur Bildung des Kakaorotes, was meist $\frac{1}{2}$ Stunde in Anspruch nimmt. Den Inhalt des Kolbens spült man dann in ein Becherglas und neutralisiert in der Hitze mit der zuvor berechneten Menge Baryumhydroxyd. Das

[1]) Ebenda 1894, 1.
[2]) Arch. d. Pharm. 1893, 687.
[3]) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1902, 527.
[4]) Pharm. Ztg. 1902, 798.
[5]) Apoth.-Ztg. 1903, 594.
[6]) Pharm. Ztg. 1903, 784.
[7]) Ztschr. für die Untersuchung d. Nahr.- und Genußmittel 1906, II., 63; dies. Zeitschr. 1906, 486.

Ganze wird dann in einer Schale, deren Boden mit Quarzsand belegt ist, abgedampft. Der Rückstand wird mit 150 g Chloroform im Soxhlet-Apparat extrahiert. — Das Chloroform wird abdestilliert und der Rückstand eine Stunde lang bei 100° getrocknet. Hierauf wäscht man mit Tetrachlorkohlenstoff, und zwar höchstens mit 100 g, indem man den Kolben eine Stunde unter häufigem Umschütteln stehen läßt. Dabei geht das Fett mit dem Koffein in Lösung. Diese Lösung wird durch Destillation von dem Tetrachlorkohlenstoff befreit, der erhaltene Rückstand mit siedendem Wasser wiederholt ausgekocht, die wässerige Lösung in einer gewogenen Schale eingedampft und die Schale mit Rückstand gewogen (Koffeinmenge). Das Theobromin, das sich noch im Kolben befindet, sowie das Filter, durch welches filtriert wurde, werden ebenfalls mit Wasser ausgekocht, die Lösung wird filtriert und so das Theobromin nach dem Verdampfen des Wassers frei von allen Beimengungen gewonnen.

Nach der Dekker'schen Methode beschickt man einen Kolben, welcher 250 ccm Wasser enthält, mit 10 g Kakaopulver und 5 g Magnesiumoxyd und spült Trichter und Uhrglas (zum Abwägen und Einbringen benutzt) mit 50 ccm Wasser nach. Die Masse wird eine Stunde am Rückflußkühler erhitzt, noch heiß filtriert, am besten mittels Wasserstrahlluftpumpe abgesaugt, und der Rest noch einmal mit 150 ccm Wasser $^1/_4$ Stunde gekocht und filtriert. Das leicht gelb gefärbte Filtrat wird mit Seesand auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand sehr fein pulverisiert. Dieses Pulver wird dreimal mit je 100 ccm Chloroform am Rückflußkühler gekocht, das Chloroform noch warm filtriert und abdestilliert, und nach halbstündigem Trocknen bei 100° werden die Basen wasserfrei gewogen.

In demselben Handelskakao fand Dekker 1,69 und 1,73% Theobromin und Koffein. Als Trennungsmethode beider Basen empfiehlt Dekker das bereits von Weigmann zu diesem Zwecke angewandte Benzol, in welchem sich Theobromin erst im Verhältnis 1 : 100000 löst.

An dem Dekker'schen Verfahren haben Welmans[1]) und Fromme[2]) Kritik geübt.

Das Auswaschen des mit gebrannter Magnesia gekochten Kakaos ist nicht durchführbar, schon beim erstmaligen Abfiltrieren der Flüssigkeit wird diese eher kalt, als sie vom Rückstande ge-

[1]) Pharm. Ztg. 1902, 798 u. 858.
[2]) Apoth.-Ztg. 1903, 594.

trennt werden kann. Bei wiederholtem Kochen wird die Flüssigkeit schleimig. Die vorgeschriebene Wassermenge und ebenso die vorgeschriebene Menge Magnesia sind zu gering bemessen, die erhaltenen Basen sind nicht aschefrei.

Welmans hat einige wichtige Abänderungen an dem Dekker'schen Verfahren vorgeschlagen. Er nimmt 5 g Kakao, 5 g Magnesia, 300 g Wasser, kocht $^5/_4$ Stunden, läßt bei kleiner Flamme absetzen und filtriert, dekantiert dann zweimal mit je 200 ccm Wasser. Den Rückstand kocht er nochmals mit 2 g Magnesia, filtriert und dekantiert wieder zweimal mit heißem Wasser. Als Filtriervorrichtung benutzt Welmans einen mit Glaswolle und Asbest beschickten Platinkonus. Der nach dem Verdampfen des Wassers verbliebene Rückstand wird mit Sand verrieben und viermal mit Chloroform je $^1/_2$ Stunde gekocht, das Chloroform jedesmal abdestilliert.

Aber auch in dieser Form — so weist Fromme nach — haften dem Verfahren verschiedene Mängel an. Die später abzudampfende Wassermenge ($1^1/_2$ l!) ist zu groß. Das Auswaschen des Kakaos verursacht häufig Schwierigkeiten. Sobald Stärke und Zucker zugegen sind, ist auf eine quantitative Filtration der kalten Magnesiaabkochung überhaupt nicht mehr zu rechnen. Wenn Zucker gegenwärtig ist, so hinterbleibt beim Verdunsten des wässerigen Filtrats auch mit Sand eine so zähe und hygroskopische Masse, daß behufs Pulverung selbst ein heißer Mörser nur schwer über diese Schwierigkeit hinweghilft. Endlich muß nach diesem Verfahren der Aschengehalt der Basen bestimmt werden, weil fein zerriebener Sand nur zu leicht durchs Filter geht. — Fromme arbeitete nun gemeinsam mit Beckurts ein Verfahren aus, das verhältnismäßig einfach ist und auch bei stärke- und zuckerhaltigen Kakaos reine Xanthinbasen liefern soll. Fromme akzeptierte den Vorschlag von Wefers-Bettink, durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure den störenden Einfluß der Stärke zu beseitigen.

Das Verfahren von Fromme-Beckurts ist folgendes:

6 g gepulverter Kakao bezw. 12 g gepulverte Schokolade werden mit 200 g einer Mischung von 197 g Wasser und 3 g verdünnter Schwefelsäure in einem tarierten Literkolben am Rückflußkühler $^1/_2$ Stunde lang gekocht. Hierauf fügt man weitere 400 g Wasser und 8 g damit verriebene Magnesia hinzu und kocht noch eine Stunde.

Nach dem Erkalten wird das verdunstete Wasser genau ergänzt. Man läßt darauf kurze Zeit absetzen und filtriert 500 g

entsprechend 5 g Kakao bezw. 10 g Schokolade ab, verdunstet das Filtrat für sich oder in einer Schale, deren Boden mit Quarzsand belegt ist, zur Trockne. — Sofern das Filtrat ohne Quarzsand verdunstet wurde, wird der Rückstand mit einigen Tropfen Wasser verrieben, mit 10 ccm Wasser in einen Schüttelzylinder gebracht und achtmal mit je 50 ccm heißen Chloroforms ausgeschüttelt. Das Chloroform wird durch ein trockenes Filter in ein tariertes Kölbchen filtriert, das Filtrat durch Destillation von Chloroform befreit, der Rückstand (Theobromin und Koffein) bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Man kann auch den Rückstand mit etwas Wasser verreiben und mit 25 ccm desselben in einem geeigneten Perforator auf Chloroform schichten und mit letzterem 6—10 Stunden perforieren. — Ist das Filtrat über Quarzsand zur Verdunstung gebracht, so kann man den fein verriebenen Rückstand in einem geeigneten Extraktionsapparat mit Chloroform bis zur Erschöpfung ausziehen. Zur Trennung von Theobromin und Koffein schlägt Fromme das Verfahren von Eminger mittels Tetrachlorkohlenstoff vor.

An dem Fromme'schen Verfahren hat Katz[1]) Kritik geübt. Er hält dasselbe für das beste, empfiehlt jedoch zur Extraktion phenolhaltiges Chloroform, da sich Phenol als ausgezeichnetes Lösungsmittel für Theobromin erwiesen hat. (Ein Teil Theobromin ist in zwei Teilen Phenol löslich.) Ohne Zusatz von Phenol hält Katz ein quantitatives Wiedergewinnen des Theobromins für ausgeschlossen, da dasselbe durch die Chloroformdämpfe bei Anwendung eines Perforators mitgerissen werden soll und sich an den Kniestellen desselben abzuscheiden pflegt. — Zur Extraktion sei allein der Perforator geeignet, das Ausschütteln mit Chloroform sei zu umständlich. — Eine Extraktion der Trockensubstanz im Soxhlet-Apparat, sowie das Auskochen gebe zu niedrige Resultate. Katz will bei der Kritik der Thäter'schen Santoninbestimmung und auf der Naturforscherversammlung zu Karlsbad gelegentlich einer Besprechung der Koffeinbestimmungen darauf hingewiesen haben, daß der Perforator in vielen Fällen den Vorzug vor dem Soxhlet'schen Extraktionsapparat verdient. Fromme sowohl wie Katz haben Perforatoren konstruiert, die im allgemein bekannten Prinzip übereinstimmen. Fromme empfiehlt das Anbringen eines Glashahnes, um das gesamte Chloroform nach vollendeter Perforation im Kolben zu sammeln, während Katz, sein Augenmerk auf eine möglichst schnelle Perforation richtend,

[1]) Pharm. Ztg. 1903, 784.

eine Spindel in das Innere des Perforators schiebt, um die die Chloroformtropfen kreisen und dadurch möglichst lange in Berührung mit der wässerigen Flüssigkeit bleiben. Fromme gewann 0,78 g Theobromin, mit Wasser angerieben nach 6 Stunden ohne Verlust wieder, Katz 0,321 g Theobromin in seinem Perforator mit Hilfe von Phenol in $2^1/_2$ Stunden. Fromme schlägt deshalb eine neun- bis zehnstündige Perforation vor, Katz nur eine dreistündige. Dabei will Fromme beobachtet haben, daß Theobromin, in reinem Wasser suspendiert, nicht so leicht extrahiert wird, als wenn es sich in der Extraktlösung vom Kakao befindet.

Ich habe die Verfahren von Hilger-Eminger, Dekker-Welmans, Beckurts-Fromme und deren Abänderung durch Katz einer kritischen Durchsicht unterzogen und an der Hand von Analysen die beste Methode, wie auch vor allem das beste Extraktionsverfahren festzulegen versucht. Dabei ist vor allem dem Praktischen, Einfachen der Methoden gebührend Beachtung geschenkt worden.

Kritik der Hilger-Eminger'schen Methode.

Ich machte zwei Bestimmungen nach der Methode von Hilger und Eminger mit je 10 g Kakao. Bei der ersten Bestimmung erhielt ich nach zehnstündiger Extraktion im Soxhlet-Apparat 0,778, bei der zweiten 0,816 g Rohbasen. Infolge der verhältnismäßig geringen Gewichtszunahme nach weiterer zweistündiger Extraktion von 2 mg (0,78 g Rohbase) resp. 3 mg (0,819 g Rohbase) begnügte ich mich mit einer zwölfstündigen Extraktion. Die Rohbasen waren außerordentlich fetthaltig. In dem einen Falle verloren 0,78 g nach vorsichtigem Ausschütteln des Extraktionskölbchens mit 4 ccm Petroläther (Löslichkeit des Theobromins in fetthaltigem Petroläther 1 : 50000) und Absaugen des Petroläthers mittels Filtrierpapierstreifens 0,605 g an Gewicht, es blieben 0,175 g annähernd fettfreie Basen zurück. — Im zweiten Falle wurden wie vorgeschrieben Theobromin und Koffein durch Tetrachlorkohlenstoff getrennt und 0,138 g Theobromin und 0,011 g Koffein erhalten, demnach an reinen Gesamtbasen 0,149 g.

Abgesehen von den von Dekker schon gerügten Fehlern dieser Methode, der vorhergehenden Entfettung des Materials und dem zersetzenden Einflusse überschüssigen Baryumhydroxyds, ist es ein großer Nachteil der Methode, daß nach dem Extrahieren mit Chloroform eine stark fetthaltige Base resultiert, die in jedem Falle erst gereinigt werden muß. Da in den meisten Fällen die Angabe des Gesamtgehaltes an Basen genügt, ist die getrennte Be-

stimmung von Theobromin und Koffein überflüssig und nur zeitraubend. An Gesamtbasen wurden nach der Hilger-Einger'schen Methode nur 0,149 g in 10 g Kakao gefunden, während nach den weiter unten kritisierten Methoden weit mehr Theobromin und Koffein gefunden wurde. An dem niedrigen Resultat mögen die bereits von Dekker gerügten Fehler der Methode schuld sein, ferner bringt die Reinigung der Basen weitere kleine Ungenauigkeiten leicht mit sich, vor allen Dingen aber wird die Soxhlet'sche Extraktionsmethode von der Fromme-Katz'schen Perforationsmethode übertroffen, wie später nachgewiesen werden wird.

Kritik der Methode Dekker-Welmans.

Ich führte nach der Dekker'schen, von Welmans abgeänderten Methode zwei Bestimmungen in je 5 g Kakao aus, und zwar wurde bei der ersten Bestimmung der Kakaoextrakt wie vorgeschrieben mit Chloroform viermal ausgekocht. Durch das vierte Auskochen gewann ich nur noch 1 mg Xanthinbasen, demnach war der Rückstand erschöpft. Ich erhielt durch Auskochen 0,1014 g Gesamtbasen in 5 g Kakao.

Bei der zweiten Bestimmung extrahierte ich den mit Sand verriebenen Kakaoextrakt wieder im Soxhlet-Extraktionsapparat und erhielt nach zehnstündiger Extraktion 0,1094, nach zwölfstündiger 0,1114 g Xanthinbasen, Resultate, die nicht unbedeutend voneinander abweichen. Durch Extraktion mittels Soxhlet-Apparates erhielt ich demnach mehr Basen, als mittels der Auskochmethode, eine Tatsache, die eher für die Verwendung des Soxhlet-Apparates, als gegen dieselbe sprechen könnte. Daß beide Methoden zu verwerfen sind, werden wir später sehen.

Um die erhaltenen Basen auf den annähernden Fettgehalt zu prüfen, schüttelte ich die Kölbchen wieder mit je 4 ccm Petroläther, den ich wieder vorsichtig mit Hilfe eines Filtrierpapierstreifens entfernte, aus.

0,1014 g Xanthinbasen verloren an Gewicht 0,012 g (Fett), 0,1114 g Xanthinbasen verloren an Gewicht 0,025 g (Fett).

Der Aschengehalt betrug im ersten Falle 0,0049 g, im zweiten Falle 0,0014 g.

Demnach erhielt ich 0,0845 und 0,085 g aschefreie und annähernd fettfreie Basen.

Wenn diese Endresultate auch gut übereinstimmen, so ist dennoch die Dekker-Welmans'sche Methode vielfach mangelhaft. Die erhaltenen Basen sind gefärbt, nicht fettfrei und

bedürfen der Reinigung. Da der angewandte Quarzsand zu leicht durch das Filter geht, wird eine Aschebestimmung notwendig. — Auch fand ich die von Fromme geübte Kritik berechtigt. Das Filtrieren der Abkochungen erwies sich als nahezu unmöglich, nur dadurch, daß ich häufig absetzen ließ und die angewandte mit Asbest beschickte Filtrierplatte zuweilen durchstach, erhielt ich einigermaßen klare Lösungen. — Das Eindampfen der großen Wassermenge empfand ich als sehr zeitraubend.

Schließlich wird nicht allein die Soxhlet'sche Extraktionsmethode, sondern auch die Auskochmethode, wie unten nachgewiesen werden wird, durch die Fromme-Katz'sche Perforationsmethode durch Genauigkeit, Einfachheit und Schnelligkeit übertroffen.

Kritik der Methode nach Fromme-Beckurts mit der Abänderung von Katz.

Ich führte nach dieser Methode eine größere Anzahl von Bestimmungen aus, da ich nicht nur dieselbe auf ihre Brauchbarkeit prüfen, sondern auch gleichzeitig entscheiden wollte, welches Extraktionsverfahren das beste ist. Ferner suchte ich festzustellen, ob verschiedene Mengen des von Hilger und Eminger und von Dekker-Welmans zum Eindampfen des Kakaoextraktes benutzten Sandes verschiedene Resultate zur Folge haben. Bei den bisher gemachten Bestimmungen war regelmäßig 10 g Sand verwendet worden.

Ich isolierte demnach die Basen aus dem Kakaoextrakt, indem ich von dem von Fromme ebenfalls vorgeschlagenen Ausschütteln mit Chloroform im Schüttelzylinder absah,

I. durch Auskochen mit Chloroform (nach Dekker-Welmans),
II. durch Extraktion mittels Soxhlet-Apparates,
III. durch Perforation nach Fromme,
IV. durch Perforation nach Katz.

I. Auskochen mit Chloroform.

a) Eine abgewogene Menge Theobromin, 0,124 g, wurde mit 20 g Sand verrieben und viermal, je ½ Stunde, mit 100 ccm Chloroform ausgekocht. Nach Abzug des Aschengehaltes wurden erhalten 0,123 g Theobromin. Durch diesen Versuch wurde der Beweis erbracht, daß es möglich ist, einem Gemisch mit Sand das Theobromin quantitativ zu entziehen. — Ein viermaliges Auskochen genügte hier ebenso, wie bei der früher ausgeführten Bestimmung

nach Dekker-Welmans. Auch bei den unten folgenden Bestimmungen mittels Auskochens blieb nach dem vierten Auskochen das Gewicht regelmäßig konstant.

Es folgt nunmehr eine Anzahl Analysen, deren Besprechung bei der Kritik der gesamten Extraktionsmethoden erfolgen soll. — Die Analysen wurden nach Vorschrift mit 5 g van Houten'schen Kakao ausgeführt.

Analyse I.

Kakaoextrakt mit 60 g Quarzsand eingedampft:

Erhaltene Basenmenge	0,0870 g	Fettgehalt
Nach Behandlung mit 4 ccm Petroläther		0,0035 g
blieben	0,0835 g	Aschengehalt
Nach Abzug der Asche	0,0797 g	0,0038 g

Analyse II.

Kakaoextrakt mit 20 g Quarzsand eingedampft:

Erhaltene Basenmenge	0,0986 g	Fettgehalt
Nach Behandlung mit 4 ccm Petroläther		0,0048 g
blieben	0,0938 g	Aschengehalt
Nach Abzug der Asche	0,0888 g	0,0050 g

Analyse III.

Kakaoextrakt mit 10 g Quarzsand eingedampft:

Erhaltene Basenmenge	0,0945 g	Fettgehalt
Nach Behandlung mit 4 ccm Petroläther		0,0030 g
blieben	0,0915 g	Aschengehalt
Nach Abzug der Asche	0,0903 g	0,0012 g

Analyse IV.

Kakaoextrakt mit 10 g Quarzsand eingedampft:

Erhaltene Basenmenge	0,0982 g	Fettgehalt
Nach Behandlung mit 4 ccm Petroläther		0,0020 g
blieben	0,0962 g	Aschengehalt
Nach Abzug der Asche	0,0932 g	0,0030 g

II. Extraktion im Soxhlet-Apparat.

a) Eine abgewogene Menge Theobromin, 0,128 g, wurde mit 10 g Sand verrieben und im Soxhlet-Apparat extrahiert; nach 10 Stunden wurden 0,122 g wiedergewonnen, nach 12 Stunden wieder 0,122 g, nach Abzug der Asche betrug die Theobrominmenge 0,121 g.

b) Von einer anderen ebenfalls abgewogenen Menge Theobromin, 0,098 g, die ebenso behandelt wurde, wurde nach 10 Stunden 0,09 g, nach 12 Stunden 0,092 g wiedergewonnen, nach Abzug der Asche betrug die Menge Theobromin 0,0912 g.

Wie aus den obigen Resultaten ersichtlich, betrug die Zunahme nach zwölfstündiger Extraktion gegenüber einer zehn-

stündigen kaum einige Milligramm, dasselbe war bei den unten ausgeführten Analysen der Fall.

In 5 g Kakao wurden folgende Mengen Xanthinbasen gefunden:

Analyse I.

Kakaoextrakt mit 30 g Quarzsand eingedampft:

Nach zwölfstündiger Extraktion erhaltene Basenmenge	0,0755 g	Fettgehalt 0,0004 g
Nach Behandlung mit 4 ccm Petroläther blieben	0,0751 g	Aschengehalt 0,0008 g
Nach Abzug der Asche	0,0743 g	

Analyse II.

Kakaoextrakt mit 10 g Quarzsand eingedampft:

Nach zwölfstündiger Extraktion erhaltene Basenmenge	0,0920 g	Fettgehalt 0,0035 g
Nach Behandlung mit 4 ccm Petroläther blieben	0,0885 g	Aschengehalt 0,0006 g
Nach Abzug der Asche	0,0879 g	

Analyse III.

Kakaoextrakt mit 10 g Quarzsand eingedampft:

Nach zwölfstündiger Extraktion erhaltene Basenmenge	0,0894 g	Fettgehalt 0,0002 g
Nach Behandlung mit 4 ccm Petroläther blieben	0,0892 g	Aschengehalt 0,0010 g
Nach Abzug der Asche	0,0882 g	

III. Perforation nach Fromme.

0,12 g Theobromin wurden in Wasser gelöst und im Fromme'schen Perforationsapparat nach 6 Stunden durch Perforieren mit Chloroform ohne Verlust wiedergewonnen.

Aus 5 g van Houten'schem Kakao wurden mittels der Perforationsmethode an Xanthinbasen erhalten:

Analyse I.

Nach sechsstündiger Perforation	0,0842 g	
„ achtstündiger „	0,0998 g	
„ zehnstündiger „	0,1060 g	
„ zwölfstündiger „	0,1070 g	
Nach Behandlung mit 4 ccm Petroläther blieben	0,1060 g	Fettgehalt 0,0010 g
Nach Abzug des Aschengehaltes	0,1052 g	Aschengehalt 0,0008 g

Analyse II.

Nach zehnstündiger Perforation	0,1100 g	(konstant)
Nach Behandlung mit 4 ccm Petroläther blieben	0,1090 g	Fettgehalt 0,0010 g
Nach Abzug des Aschengehaltes	0,1080 g	Aschengehalt 0,0010 g

IV. Perforation nach Katz.

Von 0,283 g Theobromin wurden nach dreistündiger Perforation im Katz'schen Perforator durch Perforieren mit Chloroform und Phenol 0,280 g Theobromin wieder erhalten.

Bei Verwendung von 5 g van Houten'schem Kakao wurden folgende Werte erhalten:

Analyse I.

Nach vierstündiger Perforation	0,0920 g	
„ sechsstündiger „	0,1080 g	
„ achtstündiger „	0,1080 g	
Nach Behandlung mit 4 ccm Petroläther blieben	0,1080 g	Fettgehalt = 0
Nach Abzug des Aschengehaltes	0,1074 g	Aschengehalt 0,0006 g

Analyse II.

Nach sechsstündiger Perforation konstant .	0,1100 g	Fettgehalt 0,0020 g
Mit 4 ccm Petroläther entfettet	0,1080 g	
Nach Abzug der Asche	0,1072 g	Aschengehalt 0,0008 g

Entscheiden wir nun zunächst auf Grund der vorliegenden Analysen, ob die Verwendung größerer Mengen Sandes bei dem Auskoch- und Soxhlet-Extraktionsverfahren niedrigere Resultate zur Folge hat als die Verwendung kleinerer Mengen Sandes. — Das ist fraglos der Fall.

Während eine abgewogene und mit Sand verriebene Menge Theobromins durch die Auskochmethode noch quantitativ wiedergewonnen werden konnte, war das bei den gleichen Versuchen unter Anwendung der Soxhlet-Extraktionsmethode nicht mehr der Fall (Siehe Ia und IIa und b), ein Beweis, daß schon kleine Mengen Sandes bei der Soxhlet-Extraktionsmethode die völlige Erschöpfung des Inhalts der Extraktionshülse erschweren, wenn nicht überhaupt unmöglich machen können.

Die oben weiter angestellten Versuche gaben folgendes Bild:

Gefunden in 5 g van Houten'schem Kakao.

I. Auskochverfahren.

60 g Sand	0,0797 Xanthinbasen
20 g „	0,0888 „
10 g „	0,0903 und 0,0932 Xanthinbasen.

II. Soxhlet-Extraktionsverfahren.

30 g Sand 0,0743 g Xanthinbasen
10 g „ 0,0879 g und 0,0882 g Xanthinbasen.

Aus diesen Versuchen ist ersichtlich, daß größere Mengen Sandes die Extraktion noch mehr erschweren als kleinere Mengen. Die Anwendung des Sandes ist daher in jedem Falle von Nachteil, dieselbe haben Fromme und Katz durch Anwendung des Perforators umgangen, infolgedessen erhält man auch mit Hilfe desselben höhere Werte, das zeigt uns folgende Tabelle:

	Auskochen mit Chloroform (10 g Sand)		Extraktion im Soxhlet (10 g Sand)		Perforation nach Fromme		Perforation nach Katz	
Gewicht der Basen nach erfolgter Extraktion	g 0,0945	g 0,0982	g 0,0920	g 0,0894	g 0,1070	g 0,1100	g 0,1080	g 0,1100
Fettgehalt	0,0030	0,0020	0,0035	0,0002	0,0010	0,0010	—	0,0020
Aschengehalt	0,0012	0,0030	0,0006	0,0010	0,0008	0,0010	0,0006	0,0008
Reine Basen	0,0903	0,0932	0,0879	0,0882	0,1052	0,1080	0,1074	0,1072
Prozentgehalt an Theobromin und Koffein	1,8060	1,8640	1,7580	1,7640	2,1040	2,1600	2,1480	2,1440

Aus vorstehender Tabelle ist ferner ersichtlich, daß der Aschengehalt bei Anwendung von Sand meist so groß ist, daß er berücksichtigt werden muß. Eine Aschenbestimmung wird bei den Methoden I und II immer notwendig sein, da feiner Sand zu leicht durch das Filter geht.

Was nun aber die Perforationsmethode gegenüber den anderen besonders wertvoll macht, ist die Schnelligkeit, mit der sie zu arbeiten gestattet. Der Katz'sche Perforator gestattet ein schnelleres Arbeiten als der Fromme'sche, doch sind 3 Stunden für eine Perforation zu gering bemessen, nur bei einem sehr schnellen Destillieren des Chloroforms könnte diese Zeit genügen. Ich empfehle 6 Stunden bei starkem Kochen des Wasserbades. Die Verwendung von Phenol ist in jedem Falle zu empfehlen. Wenn ich bei dem Fromme'schen Verfahren auch keinen Anflug von Theobromin an den Kniestellen des Perforators bemerken konnte — ich gab in den Kolben 30—40 ccm Chloroform —, so wäre immerhin bei starkem Destillieren ein Mitreißen des Theobromins nicht ausgeschlossen. — Ohne Katz'schen Perforator ist eine zehnstündige Perforation unerläßlich.

Das Perforationsverfahren ist demnach von den vier angeführten Extraktionsverfahren das genaueste, schnellste und

einfachste. — Die Ausführung der Theobrominbestimmungsmethode nach Fromme-Beckurts bis zur Gewinnung des Kakaoextraktes bietet keine Schwierigkeiten. Das Filtrieren geht glatt von statten, die einzudampfenden Wassermengen sind nicht zu groß. Die Methode läßt sich ein wenig beschleunigen dadurch, daß man nach dem zweiten Kochen sofort 30—50 ccm Wasser hinzufügt, umschüttelt und absetzen läßt. Man spart auf diese Weise ein zweites Absetzenlassen. Zur weiteren Behandlung nimmt man dann $^5/_6$ der durch Wägung gefundenen Flüssigkeit, entsprechend 5 g Kakao. Der große Vorteil der Fromme-Beckurts'schen Methode gegenüber den anderen Methoden ist der, daß man mit ihrer Hilfe fettfreie Basen gewinnt. Wie aus sämtlichen nach diesem Verfahren ausgeführten Analysen ersichtlich ist, verloren die mit Petroläther behandelten Basen nur bei der Auskoch- und Soxhlet-Methode mehr als 2 mg an Gewicht (Höchstverlust 4,8 mg). Ich empfehle daher die Bestimmung der Xanthinbasen nach der Methode von Beckurts-Fromme in der folgenden Ausführung.

6 g gepulverter Kakao oder 12 g gepulverte Schokolade werden mit 197 g Wasser und 3 g verdünnter Schwefelsäure in einem tarierten Literkolben $^1/_2$ Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Hierauf fügt man mittels der Mensur 400 g Wasser und 8 g damit angeriebene Magnesia hinzu und kocht noch 1 Stunde. Man setzt nun sofort 30—50 g Wasser, entsprechend der etwa verdampften Wassermenge, hinzu, schüttelt gut durch und stellt auf der Wage das Gewicht des Kolbeninhalts abzüglich der Kakao- resp. Schokoladenmenge fest. Man läßt absetzen, filtriert $^5/_6$ des zuvor festgestellten Gewichtes, entsprechend 5 g Kakao bezw. 10 g Schokolade, durch ein Faltenfilter und dampft diese Flüssigkeitsmenge in einer Porzellanschale bis fast zur Trockne ein. Der Rückstand wird mit so viel Wasser aufgenommen, daß man etwa 25 ccm Flüssigkeit erhält. Man fügt 25 Tropfen verflüssigtes Phenol hinzu und schichtet den Extrakt über das im Katz'schen Perforator befindliche Chloroform. In dem am Perforator befestigten Extraktionskölbchen muß sich ebenfalls eine größere Menge Chloroform befinden. Man perforiert 6 Stunden bei lebhaft siedendem Wasserbade. Wenn man dessen gewiß ist, daß die Perforation ohne Unterbrechung vor sich gegangen ist, ist eine nochmalige Perforation unnötig. Das Chloroform des Extraktionskölbchens wird abdestilliert, die 25 Tropfen Phenol werden aus dem erwärmten Kölbchen vorsichtig mittels Blasebalgs abgeblasen, und der Kolben bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen.

Nach diesem Verfahren sind in gerösteten und ungerösteten Kakaobohnen, sowie in Kakaoschalen verschiedener Herkunft Theobrominbestimmungen ausgeführt worden.

Es wurden gefunden:

Herkunft	Geröstete Kakaoschalen	Ungeröstete Kakaokerne	Geröstete Kakaokerne
	Theobromin u. Koffein	Theobromin u. Koffein	Theobromin u. Koffein
Ariba	0,900%	1,556%	1,580%
	0,874%	1,550%	1,588%
Bahia.....	0,755%	1,630%	1,880%
	0,715%	1,640%	1,812%
Caracas	1,380%	1,812%	1,750%
	1,380%	1,800%	1,752%
Guajaquil	0,578%	1,540%	1,748%
	0,580%	1,520%	1,720%
Thomé	1,196%	1,544%	1,536%
	1,218%	1,540%	1,580%
Trinidad	1,276%	1,480%	1,630%
	1,226%	1,460%	1,608%

Darnach schwankt der Gehalt von Theobromin:

in gerösteten Kakaoschalen .... von 0,578—1,380%
in ungerösteten Kakaokernen .. von 1,460—1,812%
in gerösteten Kakaokernen .... von 1,536—1,880%

Verzeichnis

über Band 247 des Archivs der Pharmazie (Jahrgang 1909.)

I. Autorenverzeichnis.

A.

Asahina, Y., Styracit 157.
Derselbe, Alkaloide von Dicentra pusilla Sieb. et Zucc. 201.

B.

Bauer, H., Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf die Anhydride der Dikarbonsäuren 220.
Beckmann, E., Beiträge zur Beurteilung von Drogen 110.
Belloni, E., Eisenformiate 123.
Bourquelot, E., u. Hérissey, H., Ueber das Bakankosin, das Glykosid der Samen von Strychnos Vacacoua Baill. 56.
Bremer, H., s. Tröger, J. 613.

C.

Condò-Vissicchio, G., Aloë von Sizilien 81.

D.

Deußen, E., Quantitative Bestimmung des Kampfers im Kampferspiritus 307.

E.

Emde, H., Ueber die Isomerie von Ephedrin und Pseudoephedrin 54.
Derselbe, Ueber den Nachweis von Methylanilin neben Dimethylanilin 77.
Derselbe, Darstellung des Phenylaminopropanols 130.
Derselbe, Kohlenstoffdoppelbindung und Kohlenstoffstickstoffbindung 314.
Derselbe und Franke, M., Styrylaminverbindungen 333.
Derselbe, Methylierte Benzylamine 351.
Derselbe, Verhalten quaternärer Ammoniumbasen gegen nascierenden Wasserstoff 369.
Engeland, R., Konstitution des Stachhydrins 463.

F.

Falco, F., Zur Trennung von Mangan und Chrom 431.
Feist, K., Optisch aktive Benzaldehydcyanhydrine 226.
Derselbe, Ueber die Karbonate einiger Schwermetalle 439.
Derselbe, Ueber die Spaltung des Amygdalins 542.
Focke, C., Der jetzige Stand der physiologischen Digitalisprüfung, ihr Wert für die Praxis und für die Forschung 546.
Franke, M., s. Emde, H. 333.

G.

Gauchmann, S., s. Tschirch, A. 121.
Gorter, K., Verbreitung der Chlorogensäure in der Natur 184.
Derselbe, Igasursäure 197.
Derselbe, Identität der Helianthsäure mit Chlorogensäure 436.
Goy, S., s. Rupp, E. 100.

H.

Haar, van der, l-Arabinose und d-Glucose aus Saponin von Polyscias nodosa F. 213.
Heintz, W., s. Matthes, H. 161, 650.
Hérissey, H., s. Bourquelot, E. 56.
Herzog, J. u. Krohn, D., Inhaltsstoffe der Rhizoma Imperatoriae 553.

K.

Kaßner, G., Klebemasse aus einer römischen Bronzekapsel 95.
Derselbe, Tinte aus der Römerzeit von Haltern i. W. 150.
Krohn, D., s. Herzog, J. 553.

L.

Lux, E., s. Tröger, J. 618.

M.

Madsen, E. H., Kondensation von Aldehyden mit Phenolkarbonsäuren 65.
Makoshi, K., Ueber das Aconitin der japanischen Aconitknollen 242.
Matthes, H. und Heintz, W., Baumwollsamenöl und dessen unverseifbare Bestandteile 161.
Derselbe u. Serger, H., Extractum Tanaceti 418.
Derselbe und Heintz, W., Ueber die unverseifbaren Bestandteile des Japantalgs 650.
Meyer, R., s. Rosenthaler, L. 28.

O.

Oesterle, O. A. und Riat, G., Zur Kenntnis des Aloë-Emodins 413.
Dieselben, Zur Kenntnis des Rheïns 527.

P.

Pfenning, F., s. Rupp, E. 108.
Prochnow, A., Ueber die Bestimmung der Xanthinbasen in Kakao und Schokolade 698.

R.

Rathje, A., Vorläufige Untersuchung der Amapamilch 49.
Riat, G., s. Oesterle, O. A. 413, 527.
Richter, E., Zur Kenntnis des Möhrenöls, des ätherischen Oels von Daucus Carota L. 390.
Rosenthaler, L. u. Meyer, R., Zur Kenntnis glykosidhaltiger Extrakte 28.
Rupp, E. und Goy, S., Quecksilberoxycyanid 100.
Derselbe und Lehmann, F., Ueber die K. Lehmann'sche Titration von Zuckerarten 516.
Derselbe und Pfenning, F., Acidimetrische Bestimmung von Alkalijodiden 108.

S.

Schaer, Ed., Mycrocarpusbalsam aus Brasilien 176.
Schenck, M., Ueber methylierte Guanidine 466.
Derselbe, Ueber einige Gu[illegible] dinderivate [illegible].
Derselbe, Ueber das Gly[illegible] amid 506.
Schmidt, E., Ueber das Scopolin 79.
Derselbe, Ueber Ephedrin und Pseudoephedrin 141.
Derselbe, Notiz über das Aconitin 233.
Derselbe, s. auch Schenck M. 466, 490, 506.
Scholtz, M., Eisendoppelsalze organischer Basen 534.
Schumm, O., Klinische Methoden zum Nachweis des Blutfarbstoffes und einiger verwandter Farbstoffe 1.

T.

Thoms, H., Ueber Maticoblätter und Maticoöle 591.
Tröger, J. und Lux, E., Beweglichkeit der Wasserstoffatome der Methylengruppe von Verbindungen der Formeln: RSO_2CH_2CN, $RSO_2CH_2CONH_2$, $RSO_2CH_2COOC_2H_5$ 618.
Derselbe und Bremer, H., Ueber Kondensationsprodukte aus arylsulfonierten Acetonitrilen und aromatischen Aldehyden 613.
Derselbe und Westerkamp, A., Zur Kenntnis der Azo-arylhydrazinsulfosäuren 657.
Tschirsch, A. u. Gauchmann, S., Untersuchungen über das Glycyrrhizin 121.

W.

Waliaschko, N., Ueber das Kämpherol aus Robinin 447.
Wester, D. H., Studien über das Chitin 282.
Westerkamp, A., s. Tröger, J. 657.

II. Sachverzeichnis.

A.

Acetonitrile, arylsulfonierte 613.
—, Kondensationsprodukte mit aromatischen Aldehyden 613.
Aconin 261.
— hydrochlorid 239.
Aconitin 233.
— aus Aconitum Napellus 235.
— aus Aconitum ferox (Pseudo-) 240.
— aus Aconitum Fischeri, Reich 251.
— aus Aconitum Fischeri, var. 241, 270.
— der japanischen Aconitknollen 243.
Aethyl-Phenylketon aus Ephedrin 148.
Aethylendiamin, Einwirkung von Jodcyan 497.
Aldehyde, aromatische —, Kondensationsprodukte mit arylsulfonierten Acetonitrilen 613.
—, Kondensation mit Phenolkarbonsäuren 65.
Aloë von Sizilien 81; — Eigenschaften des Aloësaftes 82; — Gewinnung der Alcëdroge 85; — Aloin 88; — Sicaloin 91.
Aloë-Emodin 413; — Formel 417.
Aloëtinsäure 414; — Darstellung 414; — Oxydation 415; — Ueberführung in Chrysazin 416.
Aluminiumkarbonat, basisches 445.
Amapamilch 49.
Ammoniak, Einwirkung von Jodcyan 491.
Ammoniumbasen, Verhalten gegen nascierenden Wasserstoff 369; — Styrylammoniumchloride 370; — Trimethyl-allylammoniumjodid 376; — Benzylammoniumverbindungen 380; — Phenylammoniumverbindungen 385.
Amygdalin, Spaltung 542.
Anilin, Einwirkung von Jodcyan 501.
Anissäure aus Jesaconitin 258.
Anthraglykosidhaltige Extrakte 38.
Apiol, Dill- 607.
Arabinose-l, aus Polysciassaponin 213.
Aryl-hydrazinsulfosäuren, Azoverbindungen 657.
Arylsulfonacetamide, Verhalten 622.
—, Oxime 624, 638.
—, Kondensation mit Aldehyden 641.
—, Verhalten gegen Brom 645.
Arylsulfonacetonitrile, Verhalten 622.
—, Oxime 624.
—, Kondensation mit Aldehyden 641.
—, Verhalten gegen Brom 645.
Arylsulfonessigester, Verhalten 622.
—, Oxime 624.
—, Kondensation mit Aldehyden 641.
—, Verhalten gegen Brom 645.
Arylsulfonessigsäuren, Verhalten 622.
—, Oxime 624.
Azo-aryl-hydrazinsulfosäuren 657.
Azobenzolhydrazinsulfosäure, p- 661.

B.

Bakankosin 56; — Darstellung aus Strychnos Vacacoua 59; —, Eigenschaften 61.
Basen, organische, Eisenchloriddoppelsalze 534.
Baumwollsamenöl, unverseifbare Bestandteile 161; — Trennung 165; — Phytosterin 167; — Derivate des Phytosterins 169; — Nachschrift 175.
Benzaldehyd, Kondensation mit Kresotinsäuren 69.
Benzaldehydcyanhydrine, optisch aktive 226; — l-Benzaldehydcyanhydrin 226; — d-Benzaldehydcyanhydrin 230.
Benzidinblutprobe 16.
Benzol-azo-Naphthylhydrazinsulfosäure 687, 693.
Benzol-azo-Xylolhydrazinsulfosäure 684.
Benzylamine, methylierte 351; — und Jodmethyl 351; —

Dibenzylamin und Jodmethyl 354; — Benzylchlorid und Trimethylamin 358; — Benzylchlorid und Dimethylamin 361; — Benzylchlorid und Methylamin 364.
Benzylammoniumverbindungen 380.
Bier, Maltosebestimmung 522.
Bleikarbonat, basisches, Darstellung 443.
Blutfarbstoff, Nachweis 1; — Blutspektroskop 2; — Guajakblutprobe 9; — Weber'sche Probe 13; — Benzidinblutprobe 16; — Spektroskopisch-chemische Blutproben 19; — Haemochromogenprobe 19; — Haematoporphyrinprobe 23; — — Cyankaliumblutprobe 24; — Nachweis von Haematoporphyrin im Harn 25; — Nachweis von Urobilin im Harn etc. 26; — Literatur 27.
Blutspektroskop 2.

C.

Cabureiba-Balsam 176.
Cascara Sagrada, Extrakt 42.
Centaurea, Extrakt 36.
Cerylalkohol, aus Japantalg 654.
Chitin 282; — Chemie 283; — Reindarstellung 286; — Einwirkung von Kalilauge 287; — Chitosan 289; — Löslichkeit 291; — Glucosamin 292; — Gehaltsbestimmungen 293; — Verdaulichkeit 294; — Verbreitung 295; — Literatur 305.
Chitosamin 292.
Chitosan 289.
Chlorogensäure, Verbreitung in der Natur 184; — Salze 185; — charakteristische Reaktion 187; — identisch mit Igasursäure 197; — identisch mit Helianthsäure 436.
Chrom, Trennung vom Mangan 431.
Chrysazin aus Aloëtinsäure 416.
Cyankaliumblutprobe 24.

D.

Daucol 412.
Daucus Carota, ätherisches Oel 391.
Dextrin, Bestimmung 524.
Dextrose, Bestimmung 519, 525.
Dicarbonsäureanhydride, Einwirkung von Magnesiumorgan-Verbindungen 223.
Dicentra pusilla, Alkaloide 201; —, Darstellung 203; — Protopin 204; — — Salze 205; — Dicentrin 206; — — Salze u. Derivate 208; — Methylquercetin 211.
Dicentrin 206.
Digitalisprüfung, physiologische 545; — die heutige Methode 545; — Wert einer ähnlichen 549.
Dillapiol 607.
Dimethylamin, Einwirkung von Jodcyan 495.
Dimethylanilin, Trennung vom Methylanilin 77.
Dimethylguanidin 494.
Drogen, Beurteilung 110; — Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung wässeriger Lösungen 112; — elektrische Leitfähigkeit 115; — innere Reibung 116; — kryoskopische Werte von Kaffee und Tee 117; — Versuche mit Auszügen durch organische Lösungsmittel 118.

E.

Eisenchloriddoppelsalze organischer Basen 534.
Eisenformiate 123.
Eisenkarbonat, basisches 446.
Emodin, s. Aloë-Emodin 413.
Ephedrin, Isomerie 54. — und Pseudoephedrin 141, 147; — Ueberführung in Propiophenon 148; — Abspaltung von Benzaldehyd 149.
Extractum Cascarae Sagrad. 42.
— Centaurii 36.
— Frangulae 40.
— Gentianae 30.
— Rhei 45.
— Tanaceti 418; — Harze 419; — Fett 421; —, — unverseifbare Anteile 429.
Extrakte, glykosidhaltige 28.

F.

Ferriformiate 123.
Ferrikarbonat, basisches 446.
Frangula, Extrakt 40.

G.

Gentiana, Extrakt 30.
Glucose aus Polyscias-Saponin 213.
Glycinamid 506.
Glykokoll, Einwirkung von Jodcyan 505.
Glycyrrhizin 121.
Glykosidbestimmung in Extrakten 31.
Glykosidhaltige Extrakte 28.
Guajakblutprobe 9.
Guanidin, Methylderivate 466.
Guanidinderivate 490.
Guanidinsilber 483.

H.

Haematoporphyrin, Nachweis 23, 25.
Haemochromogenprobe 19.
Helianthsäure, identisch mit Chlorogensäure 436.
Hydrazinsulfosäuren, Azoarylverbindungen 657.

I.

Igasursäure, identisch mit Chlorogensäure 197.
Imperatoria, Rhizoma, Inhaltsstoffe 553.
Invertzucker, Bestimmung 519; — im Wein 521.

J.

Japaconitin 241, 270; — Kristallform 242; — Salze 273; — Acetylverbindung 276; — Pyrojapaconitin 278; — Japbenzaconin 279; — Japaconin 280; — — Aurichlorid 281.
Japantalg, unverseifbare Bestandteile 650; — Melissylalkohol 653; — Phytosterin 653; — Cerylalkohol 654; — Flüssiger Anteil 655.
Jesaconitin der Kusauzuknollen 251; — Darstellung 254; — Spaltungsprodukte 259; — — Anissäure 259; — — Benzoesäure 261; — — Aconin 261; — Acetylverbindung 264; — physiologische Wirkung 265.
Jodcyan, Einwirkung auf Ammoniak 491; — Einwirkung auf Methylamin 493; — Einwirkung auf Dimethylamin 495; — Einwirkung auf Aethylendiamin 497; — Einwirkung auf Propylendiamin 499; — Einwirkung auf Trimethylendiamin 500; — Einwirkung auf Anilin 501; — Einwirkung auf Glykokoll 505; — Einwirkung auf Glycinamid 507.
Jodkalium, acidimetrische Bestimmung 108.

K.

Kaffee, kryoskopische Werte 117.
Kakao, Xanthinbasenbestimmung 698.
Kaliumjodid, acidimetrische Bestimmung 108.
Kampfer, quantitative Bestimmung im Kampferspiritus 307.
Kämpherol aus Robinin 447; — Tetraacetylverbindung 449; — Aethylierung mit Jodäthyl 451; — Methylierung mit Jodmethyl 452; — Methylierung mit Dimethylsulfat 458; — Spaltung mit Aetzalkali 461; — Einwirkung von Salpetersäure 461.
Klebmasse aus einer römischen Bronzekapsel 95.
Kohlenstoffdoppelbindung und Kohlenstoffstickstoffbindung 314.
Kresotinsäuren, Kondensation mit Benzaldehyd 69.
Kupferkarbonat, basisches, Darstellung 441.

L.

Lävulose, Bestimmung 519.

M.

Magnesiumorganische Verbindungen, Einwirkung auf Anhydride der Dicarbonsäuren 220; — Phthalide 223.
Maltose, Bestimmung 520, 522.
Mangan, Trennung vom Chrom 431.
Maticoblätter 591.
Maticokampfer 592.
Maticoöle 591; — von Schimmel & Co. (1907) 593; — selbst destilliert 595; — von Piper camphoriferum 599; — von Piper lineatum 602; — von Piper angustifolium 603; — von Piper acutifolium 605, 608; — Ergebnisse 611.

Melissylalkohol aus Extractum Tanaceti 430.
—, aus Japantalg 653.
Methylamin, Einwirkung von Jodcyan 493.
Methylengruppe, Beweglichkeit der Wasserstoffatome von Verbindungen RSO_2CH_2CN, $RSO_2CH_2CONH_2$, $RSO_2CH_2COOC_2H_5$ 618.
Methylanilin, Trennung von Dimethylanilin 77.
Methylguanidine 466; — aus Guanidin und Jodmethyl 470; — aus Guanidin und Dimethylsulfat 478; — aus Guanidinsilber 483; — anderer Provenienz 489.
Methylhygrinsäure-n, identisch mit Stachydrin 464.
Methylquercetin aus Dicentra pusilla 211.
Milch, Milchzuckerbestimmung 522.
Milchzucker, Bestimmung 520, 522.
Möhrenöl (Daucus Carota) 391; — Ermittelung der freien Säuren 394; — Behandlung mit verdünnter Kalilauge 395; — Behandlung mit Natriumbisulfit 396; — Verseifung 396; — Bearbeitung nach der Verseifung 397; — Derivate des Terpens aus Fraktion I 401; —, — aus Fraktion II 402; — krystallinische Verbindung $C_{15}H_{26}O_2$ 404; —, — nähere Untersuchung des Daucols 407; — Aufarbeitung der höheren Fraktionen 410; — Ergebnisse der Arbeit 412.
Myrocarpus-Balsam aus Brasilien 176.

N.

Naphtyl-azo-Naphtylhydrazinsulfosäure 697.

O.

Organomagnesiumverbindungen, Einwirkung auf Dikarbonsäureanhydride 220.
Ostin 556.
Ostol 583; — Einwirkung von HCl 584; — Einwirkung von Alkali 584.
Ostruthin 581; — Kohlensäuremethyläther 582.
Ostruthol 585; — Einwirkung von Alkali 587.
Oxypeucedanin 563; — Einwirkung von Chlorwasserstoff 565; — Einwirkung von Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, Schwefelsäure 568; — Hydratationsprodukt 569; — — Acetylderivat 572; — — Phenylurethan 573; — Reduktionsprodukt 574; — Einwirkung von Alkali 577; — Versuche zum Abbau 580.

P.

Peucedanin 554.
Phenylaceton 132.
Phenyl-aminopropanol 130; — Phenylaceton 132; — Isonitrosophenylaceton 133; — Phenylaminoaceton 134.
Phenylammoniumverbindungen 385.
Phenylmethan-di-Kresotinsäure 69.
Phthalide 223.
Phytosterine aus Baumwollsamenöl 167.
— aus Extractum Tanaceti 429.
— aus Japantalg 653.
Piper acutifolium, Oel 605, 608.
— angustifolium, Oel 603.
— camphoriferum, Oel 599.
— lineatum, Oel 602.
Piperidindicarbonsäure 80.
Polyscias nodosa, Saponin der Blätter und dessen Spaltungsprodukte 213.
Propiophenon 142; — Bromid 142; — — Einwirkung auf Pyridin 142; — — Einwirkung auf Trimethylamin 143; — Amidoverbindung 146; — Bildung aus Ephedrin 148.
Propylendiamin, Einwirkung von Jodcyan 499.
Protopin aus Dicentra pusilla 204.
Pseudoaconitin 240.
Pseudoephedrin, Isomerie 54. — und Ephedrin 141, 147.

Q.

Quecksilberoxycyanid 100; — Einwirkung von Jodkalium 103; — Einwirkung von Jod 105; — Einwirkung von Halogenwasserstoffsäure 106.

R.

Rheïn 527; — Propionat 529; — Methyläther 529; — Einwirkung von Chloressigäther 530.
Rheum, Extrakt 45.
Rhizoma Imperatoriae, Inhaltsstoffe 553; — Ostruthin 555; — Oxypeucedanin 556; — Ostruthol 558, — Osthol 559.
Rhizoma Peucedani, Inhaltsstoffe 554; — Peucedanin 554; — Oxypeucedanin 554, 563.
Robinin, Kämpherol 447.

S.

Safran, Beurteilung 118.
Saponin aus Polyscias nodosa 213.
Schokolade, Xanthinbasenbestimmung 698.
Scopolin 79.
Sennesblätter, Untersuchung 118.
Sicaloin aus Aloe von Sizilien 91.
Stachhydrin, Konstitution 463; — identisch mit Methylhygrinsäure 464.
Stärke, Bestimmung 523.
Strychnos Vacacoua Baill., Früchte 57; — Bakankosin 59.
Styracit 157; — Darstellung 157; — Eigenschaften 158; — Einwirkung von Benzoylchlorid 158; — Einwirkung von Salpetersäure 159; — Einwirkung von Schwefelsäure 159; — Oxydation 160.
Styrylaminverbindungen 333; — Styrylchlorid 333; — — und Ammoniak 334; — Tetrastyrylammoniumchlorid 335; — Styrylmethylaminhydrochlorid 340; — Styryldimethylaminhydrochlorid 341; — — und Aethylamin 342; — — und Triäthylamin 343; — — und Propylamin 344; — — Tripropylamin 345; — — und Anilin 346; — — und Methylanilin 347; — — und Dimethylanilin 348; — — und Pyridin 349; — — und Chinolin 350.

T.

Tee, kryoskopische Werte 117.
Theobrominbestimmung s. Bestimmung der Xanthinbasen 698.
Tinte aus der Römerzeit 150.
Toluol-azo-Benzolhydrazinsulfosäure 682.
Toluol-azo-Toluolhydrazinsulfosäure 665, 666, 674, 678.
Toluylbenzol, Di- 225.
Trimethylallylammoniumjodid 376.
Trimethylendiamin, Einwirkung auf Jodcyan 500.
Trimethylguanidin 482.

U.

Urobilin, Nachweis 26.

V.

Vanille, Beurteilung 119.
Vanillinsalicylat 76.

W.

Wasserstoffatome, Beweglichkeit in der Methylengruppe 618.
Weber'sche Blutprobe 13.
Wein, Invertzuckerbestimmung 521.

X.

Xanthinbasen, Bestimmung in Kakao und Schokolade 698.
Xylol-azo-xylolhydrazinsulfosäure 694.

Z.

Zinkkarbonat, basisches, Darstellung 439.
Zuckerarten, Titration 516; — — Dextrose, Invertzucker, Lävulose 519; — Maltose, Milchzucker 520; — Invertzucker im Wein 521; — Maltose im Bier 522; — Milchzucker in Milch 522; — Stärke 523; — Dextrin 524.

Druck von Denter & Nicolas, Berlin C.

Chemische Fabrik auf Actien

(vorm. E. Schering)

Berlin N., Müllerstr. 170/171.

Schering's medizinische Spezialpräparate:

Antistreptokokkenserum Dr. Aronson
Argentamin
Adorin
Beta-Eucain hydrochl. u. lactic.
Celloidin
Chinotropin
Chloralamid
Diphtherieserum (500- u. 1000-fach)
Empyroform
Euphthalmin
Exodin
Formalin
Formalinpastillen
Glutol
Laevulose
Medinal
Phenokoll
Piperazin
Salokoll
Sublamin
Tonol (Glyzerophosphate)
Trikresol
Urotropin
Neu-Urotropin
Valisan

Ferner empfehlen wir unsere

sonstigen pharmazeutischen Präparate

in bekannter zuverlässiger Reinheit, insbesondere:

Aether puriss. pro narcosi Ph. G. IV
Borsäure in Kryst., Pulver und Schuppen, Borax, Brechweinstein, Brompräparate, Borneol, Bornylacetat
Calcium carbonic. praecip. (extra leicht)
Chloral-Chloroform, Chloralhydrat „Liebreich", Cocain
Gallussäure, Glyzerin in allen Konzentrationen
Jod, Jodoform, Jodkalium, Jodnatrium, Isoborneol, Isobornylacetat
Kampfer synthet., chem. rein, Karbolsäure, Kaliumpermanganat
Milchsäure
Paraldehyd, Phenylum salicylic., Ph. G. IV (Salol)
Salizylsäure, Salizylsaures Natron, Salizylsäure-Streupulver
Tannin
Wismut-Präparate

sowie unsere

photographischen Chemikalien

in anerkannt vorzüglicher Reinheit, insbesondere die photographischen Entwickler Adurol, Citol, Satrapol, Glycin, Hydrochinon, Pyrogallol, ferner Schering's Tonfixiersalz und saures Fixiersalz, Anthion (Fixiersalz-Zerstörer).

Prof. Dr Soxhlet's

Nährpräparate:

Nährzucker u. verbess. Liebigsuppe
in Pulverform in Dosen von 1/2 kg Inhalt zu **Mk. 1.50.**

Nährzucker-Kakao in Dosen von 1/2 kg Inhalt zu **Mk. 1.80.**

Eisen-Nährzucker mit 0,7 % Ferrum glycerin-phosphoric. die Dose von 1/2 kg Inhalt **Mk. 1.80.**

Eisen-Nährzucker-Kakao mit 10 % Ferrum oxydat. saccharat. sol. Ph. IV. die Dose von 1/2 kg Inh. **Mk. 2.—.**

Leicht verdauliche Eisenpräparate.

Den H. H. Aerzten Literatur und Proben kosten- und spesenfrei.

Nährmittelfabrik München, G. m. b. H. in Pasing bei München.

Deutsches homöopathisches Arzneibuch.

Das auf Beschluß der Hauptversammlung 1896 des Deutschen Apotheker-Vereins von einer Kommission von Hochschullehrern, homöopathischen Aerzten und Apothekern verfaßte Werk ist bestimmt, eine einheitliche Ausführung homöopathischer Verordnungen in gleicher Weise herbeizuführen und zu sichern wie das Deutsche Arzneibuch. Es entspricht dem heutigen Standpunkte der Homöopathie und den Anschauungen der weitaus größten Mehrheit der deutschen homöopathischen Aerzte und Apotheker und bietet eine zuverlässige Grundlage für die Anfertigung, Prüfung und Bearbeitung homöopathischer Arzneien. Preis dauerhaft gebunden, M 6, unter Nachnahme M 6,35.

Sapolentum Hydrarg. Görner

zur farblosen Quecksilber-Schmierkur

ist in Gelatinekapseln dispensierte 33 1/3 % Quecksilbersalbe, löst sich in Wasser.

Preis für 1 Schachtel mit je 10 Kapseln: à 3 gr. = 1.50, à 4 gr. = 1.75, à 5 gr. = 2 M., wie ungt. ciner. in Papier.

Zu beziehen durch alle Großhandlungen oder direkt von

Görner, Hofapotheker
Berlin W., Ansbacherstr. 8.

Die geehrten Leser werden gebeten, bei Bestellungen auf die Anzeigen unserer Zeitschrift Bezug nehmen zu wollen.

Druck von Denter & Nicolas, Berlin C., Neue Friedrichstrasse 43.

New York Botanical Garden Library
3 5185 00274 5550